

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

(*Série Sciences Appliquées*)

par

Bernard DOLPHIN

PREMIERE THESE

LES PROBABILITÉS CONDITIONNELLES DE TRANSITION EN MÉCANIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 décembre 1968
devant la Commission d'Examen

MM. A. LAFORGUE	Président
J. YVON	} Examineurs
M. BONVALET	
R. BERGEON	

ÉDITEUR

INSTITUT COMMERCIAL LYONNAIS
42, avenue de Saxe - Lyon 6°

1968

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

(*Série Sciences Appliquées*)

par

Bernard DOLPHIN

PREMIERE THESE

LES PROBABILITÉS CONDITIONNELLES DE TRANSITION EN MÉCANIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 décembre 1968
devant la Commission d'Examen

MM. A. LAFORGUE *Président*

J. YVON

M. BONVALET } *Examineurs*

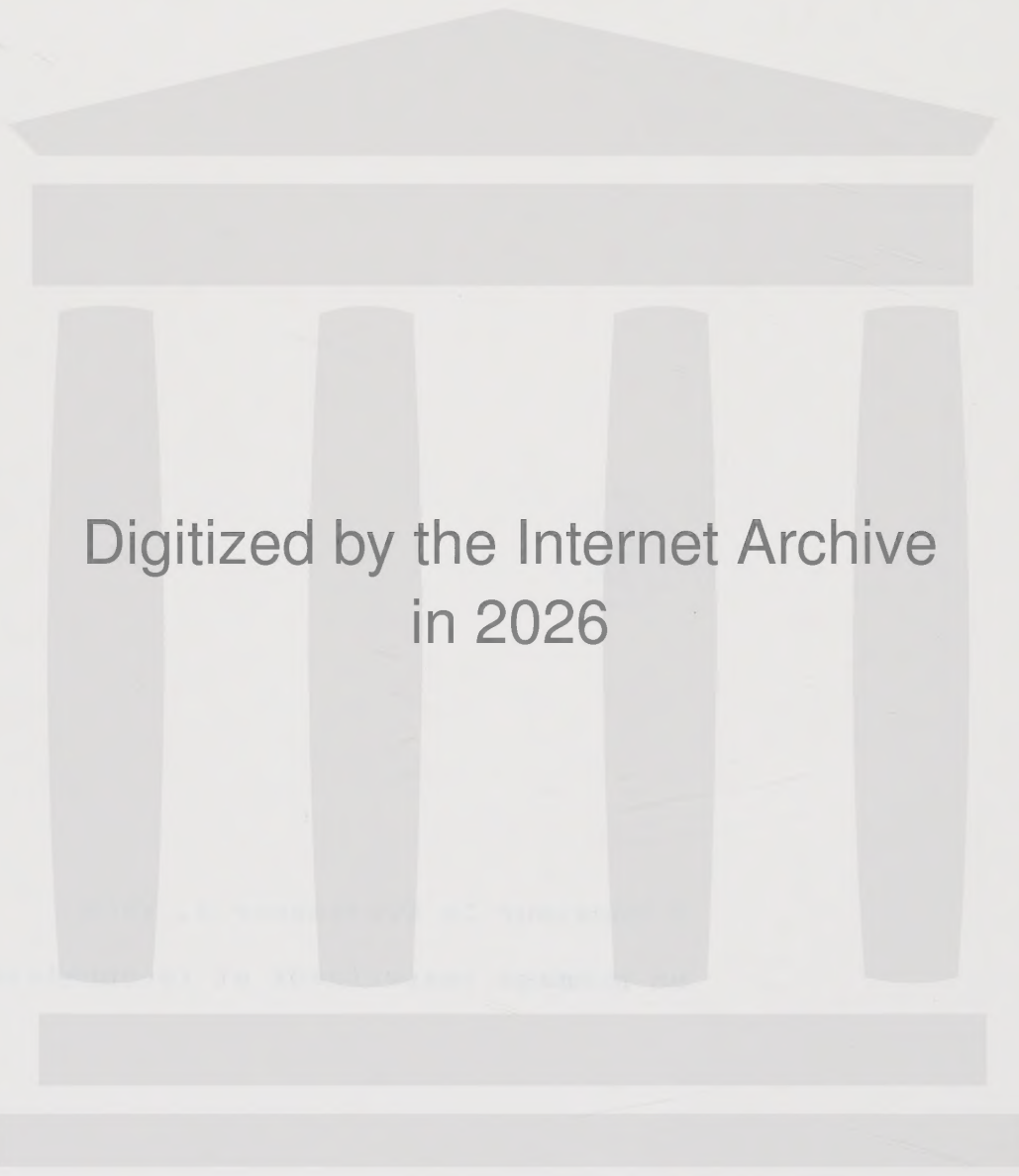
R. BERGEON }

ÉDITEUR

INSTITUT COMMERCIAL LYONNAIS
42, avenue de Saxe - Lyon 6°

1968

A Monsieur le Professeur J. YVON
en hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0007

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen

M. J. BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID
J. BOIDIN

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON

M. PRETTRE

C. COURT

R. KUHNER

G. MALECOT

R. PARIS

J. JANIN

J. FLANDRIN

R. BERNARD

V. NIGON

H. GAUTHIER

J. WAUTIER

J. CHOPIN

J. BRACONNIER

J. CUEILLERON

C. EYRAUD

A. SARAZIN

J. BOIDIN

G. PERES

G. MESNARD

R. GRANDMONTAGNE

A. BOUTILLIER

J. LAFOUCRIERE

Minéralogie

Chimie Industrielle

Chimie-Physique

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie Minérale

Physique générale

Géologie appliquée

Physique industrielle

Zoologie expérimentale

Géologie

Zoologie

Chimie biologique

Calcul différentiel et intégral

Chimie

Chimie minérale

Physique nucléaire

Microbiologie et Mycologie

Physiologie

Electronique

Physique

Minéralogie

Physique nucléaire théorique

MM.	J. DREUX	Chimie organique
	S. TEICHNER	Chimie industrielle
	M. PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	J. C. MERLIN	Chimie analytique
	M. DUFAY	Physique de l'Atmosphère
	G. PHILIBERT	Physique
	R. COHEN-ADAD	Chimie
	L. DAVID	Géologie
	J. CHANEL	Psychologie
	G. MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	J. DEPRAZ	Physique nucléaire
	J. GAUTHIER	Chimie
	F. GAUME	Physique
	R. UZAN	Physique
	J. M. LEGAY	Biologie animale
	A. LAFORGUE	Physique
	J. GERMAIN	Chimie
	M. CHENEVOY	Pétrographie
	J. BIGAY	Astronomie
Mme	M. ERICSON	Physique

Professeurs sans chaire

MM.	R. FERON	Mathématiques
	R. GINET	ZOOLOGIE
	G. ASCH	Physique
	P. MICHEL	Minéralogie
Mlle	M. MAITROT	Physique
	P. GEVIN	Géologie
	D. PONASSE	Mathématiques
	J. d'INCAN	Physique C.S.U.
	P. LEFEBVRE	Mathématiques
	R. PERNET	Mathématiques
	R. CHERY	Physique
	R. BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle	D. GAUTHERON	Chimie biologique
	G. DESCOTES	Chimie organique
	A. ERBEIA	Physique
	Y. LEMOIGNE	Botanique
	L. MARTEL	Mécanique
	G. MICHEL	Biochimie
	P. PICARD	Mathématiques
	P. LEBRETON	Biologie végétale
	J. TOUSSET	Chimie
	E. COMBET	Mathématiques

Maîtres de Conférences

MM. G. DEMARCQ	Géologie
J. DAVID	Biologie animale
R. SCHMITT	Physique
A. LAURENT	Chimie organique
A. ROT	Mathématiques
P. BETHOUX	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle G. THOMAS	Chimie minérale
H. BUCHWALTER	Mathématiques C.S.U.
J. BOUZON	Mathématiques C.S.U.
J. COSNIER	Psychophysiologie
Mle D. LAMOURE	Biologie végétale
M. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
G. VALLET	Chimie Macromoléculaire
Y. HAUGAZEAU	Mathématiques
R. ENAY	Géologie
P. BERTHET	Biologie végétale
J. BRUN	Biologie animale
J. DELMAU.	Physique
E. EL BAZ	Physique - Electricité
R. FONTANGES	Physiologie
J. HUET	Chimie
P. REMOND	Mathématiques C.S.U.
P. JANIN	Mathématiques
C. RUHLA	Physique
C. DUPUY	Physique
M. CHASTRETTE	Chimie
J. PARIS	Chimie
J. DAILLIE	Biologie animale
J. P. LARPENT	Biologie végétale
Mle M. J. WORBE	Physiologie
A. HOLLEY	Psychophysiologie
J. P. BURQ	Physique
M. ROUX Albert	Biologie animale

Maitre de Conférences adjoint

M. P. PIERRON	Chimie
---------------	--------

Conseiller administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. ROUX

Personnel exerçant leurs fonctions

à l' I. N. S. A. de LYON

Directeur : M. M. BONVALETProfesseurs

MM. R. GELIN	Chimie organique
R. ARNAL	Electronique
M. PEYRON	Chimie-Physique
L. EYRAUD	Electricité - Electrotechnique
P. LAVIOLETTE	Biologie animale
H. PACHECO	Chimie biologique
E. PERNOUX	Optique
M. ROLIN	Thermodynamique chimique
	Physique de la matière

Professeurs sans chaire

MM. R. GOUTTE	Electricité-Electrotechnique
J. BOUSQUET	Chimie minérale
C. GUILLAUD	Electricité-Electrotechnique

Maîtres de Conférences

MM. M. CHEVRETON	Chimie
B. CLAUDEL	Chimie
L. CRONENBERGER	Chimie biologique
C. DUCMAUGE	Chimie
P. GOBIN	Métallurgie
M. GODET	Mécanique
J. GOLE	Chimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences (suite)

MM. C. GUITTARD	Physique
J. JOUBERT	Mécanique
J. LAFON	Mathématiques
M. LALANNE	Mathématiques
B. LESPINASSE	Génie Chimique
G. MONNIER	Chimie des Métaux
J.L. PETIT	Electrotechnique
P. PINARD	Physique de la matière
M. RICHARD	Electricité - Electrotechnique
R. RIVIERE	Cristallographie
J. ROBIN	Chimie industrielle
F. SALLES	Mécanique
L. SICARD	Mécanique
F. STOEBER	Microbiologie

Personnel exerçant leurs fonctions aux

I. U. T. de LYON et de SAINT-ETIENNE

I. U. T. - LYON : Directeur : M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS

Physique

Maîtres de Conférences

MM. B. POUYET

Photochimie

A. VILLE

Biologie appliquée

Maître de Conférences associé

I. U. T. - SAINT-ETIENNE : Directeur : P. J. C. MERLIN

Maîtres de Conférences

MM. M. DAILLER

Physique

A. COTTON

Physique

Personnel exerçant leurs fonction

à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur sans chaire

M. J. MATHIEU

Mécanique des Fluides

Maître de Conférences

Mle G. COMTE-BELLOT

Mécanique des Fluides

Maître de Conférences associé

M. A. MOTROUX

Mécanique appliquée

I N T R O D U C T I O N

Les progrès récents de la mécanique statistique et l'importance de ses applications en physique moderne, dans l'étude des plasmas par exemple, ont remis à l'ordre du jour des différents problèmes soulevés par les principes qui constituent le fondement même de toute la théorie.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de justifier les diverses hypothèses, mais il reste cependant de nombreux points obscurs. On peut grossièrement distinguer deux façons d'aborder la mécanique statistique :

1. La théorie ergodique
2. La théorie cinétique

La théorie ergodique dont le problème essentiel a été posé par Gibbs a intéressé beaucoup d'auteurs. Nous citerons L. Boltzmann, Ehrenfest, Lewis, Hopf, Von Neumann, Khinchin, Birkhoff...

La théorie cinétique dont le développement est dû essentiellement aux travaux de Boltzmann a vu s'accroître considérablement son champ d'application dans l'étude des processus irréversibles.

Dans la première partie de ce travail, nous rappellerons les principes de la mécanique statistique classique et les problèmes posés par leur formulation.

Dans la seconde partie, nous exposons une nouvelle approche de la notion d'équilibre thermodynamique. Nous ne développons cette idée que dans le cas très particulier d'un gaz homogène en équilibre constitué par des molécules à symétrie sphérique. Le procédé utilisé présente l'avantage de pouvoir être soumis au calcul numérique. Par rapport aux méthodes classiques, il s'attache à introduire l'aspect probabiliste des phénomènes de collision dès le choix du modèle.

Nous traiterons ensuite dans la troisième partie quelques applications à l'étude des phénomènes de relaxation.

--- oOo ---

PREMIERE PARTIE

LES FONDEMENTS DE LA MECANIQUE STATISTIQUE

Chapitre I

Généralités

I - Introduction

La théorie cinétique des gaz a pour objet de décrire le comportement des gaz en utilisant deux hypothèses fondamentales .

- 1 - Un gaz est composé de petites particules matérielles appelées molécules, animées d'un perpétuel mouvement d'agitation.
- 2 - La chaleur est la manifestation macroscopique de cette agitation.

Cette agitation moléculaire est une combinaison de trois types de mouvement

- Un mouvement de translation
- Un mouvement de rotation
- Un mouvement de vibration

Dans le cas d'un gaz pur monoatomique, les molécules sont toutes identiques par la taille, la masse, la forme etc... et ne sont animées que d'un mouvement de translation.

Ces molécules exercent les unes sur les autres des actions à distance et leurs mouvements suivent les lois de la mécanique.

Un gaz constitue donc un système au sens de la mécanique classique.

2 - La représentation classique d'un système

Un gaz est un ensemble de N molécules assimilables à des points matériels. Il constitue un système mécanique.

Ce système possède un certain nombre p de degrés de liberté. ($p = 3N$ dans le cas d'un gaz monoatomique)

Il peut être décrit par la connaissance des variables canoniques ou variables conjuguées de Lagrange :

- Les coordonnées généralisées $q_1, q_2, \dots, q_n$ définissant la position de N molécules dans l'espace. Ce sont par exemple les coordonnées cartésiennes, sphériques, etc...

Les quantités de mouvement associées reliées aux composantes des vitesses

$p_1, p_2, \dots, p_p$

$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ par

les relations

$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ ou L est la

fonction de Lagrange.

Dans un système non relativiste $L = T - V$

T : énergie cinétique totale du système

V : énergie potentielle du système

La deuxième loi de Newton s'exprime par les équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1)$$

Ce sont les équations du mouvement.

L'Hamiltonien $H(p_i, q_i)$ est défini par

$$H(p_i, q_i) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(p_i, \dot{q}_i) \quad (2)$$

Les équations du mouvement s'écrivent alors

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (3)$$

Dans un système non relativiste, l'Hamiltonien est égal à l'énergie totale du système.

$$H = T + V$$

Ces équations décrivent totalement l'évolution du système du cours du temps.

Encore faut-il connaître les valeurs de toutes les coordonnées et moments à l'instant initial pour pouvoir les résoudre complètement.

De toutes façons, l'intérêt d'une résolution complète est très réduit. Seules les grandeurs macroscopiques, c'est-à-dire statistiques nous sont accessibles et ce sont celles-là qu'il nous faut calculer.

Les moyens d'y parvenir peuvent se classer en deux catégories essentiellement distinctes :

1. La théorie cinétique des gaz proprement dite, qui définit la loi de distribution des vitesses et en déduit toutes les propriétés macroscopiques.

2. La théorie ergodique, qui étudie le système mécanique et en déduit la loi de distribution des vitesses.

Alors que la première méthode fait appel à certaines hypothèses physiques telles que modèles moléculaires, la seconde est fondée sur un postulat qu'il est extrêmement délicat de justifier.

Nous allons rappeler les principaux développements de ces deux voies d'accès à la loi de Maxwell-Boltzmann.

3 - La fonction de distribution des molécules

Une molécule, à elle seule, constitue un système mécanique qu'on peut décrire par les coordonnées généralisées $q_1, q_2, \dots, q_e$.

Le gaz est composé d'un très grand nombre de molécules, aussi appellerons-nous fonction de distribution des molécules, la fonction $f(p_1, p_2, \dots, p_e, q_1, q_2, \dots, q_e, t)$ telle que

$$\frac{dn}{N} = f(p_1, p_2, \dots, p_e, q_1, q_2, \dots, q_e, t) dp_1 dp_2 \dots dp_e dq_1 dq_2 \dots dq_e \quad (4)$$

dn est le nombre de molécules du gaz qui à l'instant t , ont les variables canoniques dont les valeurs sont comprises entre

$$\begin{array}{lll} p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, & p_2 \text{ et } p_2 + dp_2, \dots, & p_e \text{ et } p_e + dp_e, \\ q_1 \text{ et } q_1 + dq_1, & q_2 \text{ et } q_2 + dq_2, \dots, & q_e \text{ et } q_e + dq_e \end{array}$$

N est le nombre total de molécules du gaz.

Cas d'un gaz monoatomique homogène. Fonction de distribution des vitesses

Un gaz monoatomique ne possède que trois degrés de

liberté de translation. Si la fonction de distribution ne dépend pas des coordonnées d'espace, le gaz est alors homogène et

$$\frac{dn}{N} = f_1(u, v, w, t) \, du \, dv \, dw \text{ où } u, v, w, \quad (5)$$

sont les composantes de la vitesse des molécules dans un repère orthonormé $oxyz$.

Si d'autre part, le milieu est isotrope, cas auquel nous nous intéresserons essentiellement dans la suite, toutes les directions de propagation sont également probables.

La fonction de distribution ne dépend plus que du module de la vitesse et non de ses composantes.

$$\text{Soit } V = (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}$$

$$\frac{dn}{N} = f^{\circ}(V) \, dV \quad (6)$$

Ou encore, l'énergie cinétique E de la molécule étant reliée simplement à la vitesse, nous pourrions définir une fonction de distribution d'énergie cinétique telle que

$$\frac{dn}{N} = \varphi^{\circ}(E) \, dE \quad (7)$$

Chapitre II

LES METHODES DE LA THEORIE ERGODIQUEI - L'extension en phase. La densité en phase.

Le gaz constitue, comme nous l'avons vu, un système mécanique dont les variables canoniques $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$ peuvent être déterminées à chaque instant.

L'état du système à l'instant t peut être représenté par un point dans un hyperespace à $2n$ dimensions, point dont les coordonnées sont $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$.

Cet espace est appelé "l'extension en phase" ou espace " Γ ".

Au cours du temps, le point représentatif du système décrit une trajectoire dans l'espace Γ .

Dans le cas d'un système conservatif et isolé, l'énergie totale du système E est constante. La trajectoire est donc entièrement sur une hypersurface de l'espace Γ d'équation $H=E$. Les grandeurs macroscopiques d'un système en équilibre thermodynamique étant des moyennes dans le temps, devront être calculées sur cette trajectoire.

Gibbs a suggéré une autre façon de calculer ces moyennes.* Il considère un grand nombre de systèmes semblables ayant tous N molécules et n degrés de liberté, mais dont les points représentatifs de l'espace Γ sont "convenablement répartis au hasard". Il faut entendre par là, que tout état accessible au système réel devra être représenté par au moins un système similaire à chaque instant.

Le nombre de systèmes composant un tel ensemble est évidemment très grand et il est commode d'introduire la densité en phase des points représentatifs $D(p, t)$

$D(p, t)$ est le nombre de points représentatifs par unité d'hypervolume autour du point P à l'instant t .

L'idée de Gibbs était de remplacer les moyennes sur le temps par des moyennes sur un tel ensemble à un instant donné.

* J.W. Gibbs : Elementary principles in statistical mechanics
Yale University Press, New Haven, (1902)

cf. aussi sur ce sujet :

A. Einstein : Ann. Physik, 39, 417 (1902) ; II, 170 (1903)

D. ter Haar : Rev. Mod. Phys. 27, 289 (1955)

R.C. Tolman : The principles of statistical mechanics
Oxford University Press (1936)

Démontrer l'équivalence de ces deux moyennes, c'est la forme sous laquelle se pose le problème ergodique.

2 - La théorie ergodique

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés au problème ergodique. Il s'agissait en fait de démontrer que la probabilité de trouver un système, à un instant donné, dans un état déterminé, était identique à la probabilité qu'un système choisi au hasard dans l'ensemble de Gibbs soit dans le même état. Boltzmann,* l'un des premiers à s'attaquer au problème fut amené à introduire le "postulat ergodique".

a) Le postulat ergodique**

"Un système admettant une intégrale première (l'énergie E) voit son point représentatif dans l'espace Γ passer par tous les points de l'hypersurface $H = E$ au cours du temps".

On a longtemps pensé que l'ergodicité n'était qu'une conséquence des équations d'Hamilton. Il n'en est rien, et il est facile de montrer au contraire que tous les points de l'hypersurface $H = E$ ne peuvent être couverts.

Choisissons par exemple un système à $3N$ degrés de liberté. L'intégration des équations d'Hamilton fera apparaître $6N$ constantes. Deux d'entre elles seront déterminées

par le choix de l'origine des temps
par l'équation

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E$$

Il restera $6N-2$ constantes indéterminées.

Assumons des valeurs numériques à ces $6N-2$ constantes. Nous obtenons une trajectoire. A un autre ensemble de valeurs numériques correspondra une trajectoire distincte ne pouvant recouper l'autre car, par un point, il n'en

* Jancel : Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique, Gauthier-Villars (1963)

** L. Boltzmann : Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 63, 397, 679, (1871)
et J. Reine Angew. Math., 100, 201 (1887)

peut passer qu'une seule.*

Une fois démontré que les systèmes ergodiques n'existaient pas, Ehrenfest** a énoncé le "postulat semi-ergodique".

b) Le postulat semi-ergodique **

"Toute trajectoire, bien que ne couvrant pas toute l'hypersurface $H = E$, constitue cependant un ensemble de points dense".

En d'autres termes, le point représentatif du système peut s'approcher aussi près que l'on désire d'un point donné appartenant à l'hypersurface, à condition d'attendre suffisamment longtemps.

Des efforts ultérieurs furent faits pour tenter de résoudre ce problème.

Nous citerons encore Lewis, Von Neumann, Hopf, Khinchine et Birkhoff qui le réduisirent à celui de l'indécomposabilité métrique des hypersurfaces $H = E$ ***

c) Les postulats d'indécomposabilité métrique de $H = E$

Un système initialement décrit par un point p_0 de l'hypersurface sera à l'instant t en un point p .

La correspondance entre p_0 et p est bi-univoque si t est donné.

Les transformations $\mathcal{G}_t$ telles que

$$P = \mathcal{G}_t (P_0)$$

* Cette preuve a été donnée par :

R.C. Tolman : The principles of statistical mechanics (1938)

mais d'autres preuves ont été données antérieurement par :

A. Rosenthal : Ann. Physik, 42, 796 (1913)

M. Plancherel : Ann. Physik, 42, 1061 (1913)

** P & T. Ehrenfest : Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften ; Teubner, Leipzig, vol. IV, Art. 32 (1911)

*** A.I. Khinchin : Mathematical foundations of statistical mechanics, Dover Publ., Inc., New-York, (1949)

G.D. Birkhoff : Proc. Natl Acad. Sci. U.S. 17, 656 (1931)

R.M. Lewis : Arch. Rational Mech. Anal., 5, 355 (1960)

J. von Neumann : Proc. Natl Acad. Sci. U.S. 18, 70, 263 (1932)

E. Hopf : Proc. Natl Acad. Sci. U.S. 18, 333 (1932)

cf. aussi : Ergodentheorie, Julius Springer, Berlin (1937)

sont des transformations qui appliquent l'hypersurface sur elle-même

Le postulat peut s'énoncer ainsi :

"L'hypersurface $H = E$ ne peut être décomposée en deux ou plusieurs sous-ensembles de mesure non nulle et invariants dans les transformations associées aux équations de mouvements", c'est-à-dire les transformations $\mathcal{Z}_t$ ".

A cause des difficultés rencontrées pour baser la mécanique statistique sur la théorie ergodique, la position moderne est d'énoncer un autre postulat plus directement exploitable, celui des probabilités "à priori" égales.

3 - Le théorème de Liouville *

Le postulat des probabilités "à priori" égales

Le théorème de Liouville est une conséquence directe des équations de la mécanique classique.

Il peut s'énoncer de diverses façons :

"L'élément d'hypersurface d'énergie constante est un invariant dans les transformations $\mathcal{Z}_t$ "

ou

"Si l'on opère un changement de variables canoniques pour lesquelles les équations de Hamilton soient toujours vérifiées, alors la relation suivante est vraie.

$$dQ_1 dQ_2 \dots dQ_n dP_1 dP_2 \dots dP_n = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

en notant $Q_1, Q_2, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n$ les nouvelles variables canoniques.

ou encore :

* Ce théorème est démontré et interprété de façon plus complète par :

1. E. Farquhar : Ergodic theory in statistical mechanics
interscience Publ. (1964)

C. Truesdell : Ergodic theories, Acad. Press, New-York
(1961)

A. I. Khinchin : Mathematical foundations of statistical
mechanics. (1949)

"La densité en phase d'un ensemble de systèmes semblables est conservative".

$$\frac{d}{dt} D(P, t) = 0$$

Dans le cas d'un ensemble représentant un système en équilibre thermodynamique, on peut raisonnablement penser que la densité en phase ne dépend pas explicitement du temps

$$\frac{\partial D}{\partial t} = 0 \text{ ce qui entraîne } \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0$$

$D = C^{te}$ sur toute l'hypersurface est une solution évidente. $D = C^{te}$ signifie que toutes les régions de volumes égaux de l'hypersurface $H = C^{te}$ ont "à priori" une égale probabilité de contenir le point représentatif d'un système.

La mécanique statistique érige cette solution en postulat fondamental*.

Ce postulat implique l'équiprobabilité de tous les états d'un système. Sa justification réside dans le seul fait qu'il permet des applications compatibles avec l'expérience.

4 - La loi de distribution des vitesses de Maxwell Boltzmann

a) La première démonstration de Boltzmann**

Nous rappelons ici cette démonstration, bien qu'elle soit discutable, car nous verrons ultérieurement l'interprétation physique que l'on peut donner à cette façon de procéder.

* D. ter Haar : Rev. Mod. Phys., 27, 289 (1955)
cf. aussi : Elements of statistical mechanics,
Rinehart & Cie New-York, (1954)

R.C.Tolman : The principles of statistical mechanics (1938)

** L. Boltzmann : Vorlesungen über Gastheorie, J.A. Barth ;
Leipzig (1896-8)

Boltzmann suppose pour la simplicité du raisonnement que les énergies des molécules ne peuvent prendre que des valeurs discrètes en progression arithmétique.

$$0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, i\epsilon, \dots$$

soient à l'instant t , n_i le nombre de molécules possédant l'énergie $u_i = i\epsilon$.

La donnée de tous les nombres $n_0, n_1, \dots, n_i, \dots$ définit ce que Boltzmann appelle l'état macroscopique du système.

Une observation à l'instant t permet de classer chacune des molécules et d'évaluer les nombres n_i . Le classement ainsi obtenu réalise une complexion.

Un même état macroscopique donné peut être réalisé à partir d'un grand nombre de complexions égal à

$$W = \frac{N!}{n_1!} \quad \text{où } N \text{ est le nombre total de molécules du système} \quad (2)$$

W est la permutabilité de l'état macroscopique du système.

Boltzmann émet l'hypothèse que toutes les complexions sont également probables.

W est alors proportionnel à la probabilité de l'état macroscopique.

L'état le plus probable est obtenu à partir des équations :

$$W_{\max} = \frac{N!}{n_1!} \quad (3)$$

$$i = 1$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i u_i = U \quad (5)$$

On applique la méthode des multiplicateurs de Lagrange, et on suppose que les n_i sont assez grands pour pouvoir utiliser la formule de Stirling

$$n_i^0 = e^{-\alpha - \beta u_i} = A e^{-\beta u_i} \quad (6)$$

Considérons un état très voisin de l'état le plus probable où les nombres d'occupations sont $n'_i = n_i^0 + \delta n_i$

La permutableté de cet état est, au troisième ordre près:

$$W' = W_{\max} e^{-\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta n_i)^2}{n_i}} \quad (7)$$

où l'on voit que les termes du 1er ordre ont disparu.

On voit donc que $W_{\max}$ correspond à un maximum très aigu et que les états autres que l'état le plus probable sont extrêmement rares.

L'état moyen peut alors être confondu avec l'état le plus probable qui correspond à l'équilibre thermodynamique.

b) La démonstration moderne

Faisons correspondre à chacune des molécules un espace défini par les $2r$ coordonnées $(q_1, q_2, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r)$ où r est le nombre de degrés de liberté d'une molécule. Dans le cas d'un gaz monoatomique, $r=3$, l'espace est à six dimensions.

Si le gaz est homogène, on peut se contenter de l'espace des vitesses à trois dimensions.

Découpons cet espace en un ensemble de petites cellules de volume ω_i , qui doivent être suffisamment grandes pour contenir un grand nombre de molécules.

L'état macroscopique du système est décrit par l'ensemble (n_i) des nombres de molécules occupant les cellules ω_i .

A cet état correspond un volume de l'espace :

$$(\Omega) = \prod_i \omega_i^{n_i}$$

Les permutations de molécules dans l'espace des vitesses ne changent pas l'état macroscopique. Il y aura donc dans l'espace Γ , G cellules macroscopiques, de volume (Ω)

$$G = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

La mesure de cette "constellation" de macrocellules est :

$$W = G (\Omega) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i \omega_i^{n_i} \quad (8)$$

En tenant compte du postulat d'équiprobabilité, l'état le plus probable correspond à la constellation de plus grande mesure.

Par le même procédé que dans la première démonstration, on obtient :

$$n_i = \omega_i e^{-a-bu_i} \quad (9)$$

Chapitre III

LES METHODES DE LA THEORIE CINETIQUE

En faisant appel à des moyennes sur de très longues durées la théorie ergodique permet surtout l'étude des propriétés d'un système en équilibre. Pour l'étude des processus irréversibles des systèmes hors d'équilibre, il faut faire appel à des méthodes plus appropriées qui constituent la théorie cinétique.

Cette théorie repose essentiellement sur l'hypothèse du chaos moléculaire qu'elle applique à l'étude dynamique des collisions.

Les premiers essais pour établir la loi de distribution des vitesses ont été tentés par Clausius en 1857* et Maxwell en 1859**.

Après une première tentative de démonstration qui est restée classique pour sa simplicité, Maxwell en a donné une seconde plus complète en 1868*** que nous retracerons rapidement.

La distribution des vitesses de Maxwell

Maxwell considère que les molécules sont assimilables à des sphères parfaitement élastiques.

Les molécules de la classe 1 sont animées d'une vitesse dont les composantes sont respectivement comprises entre :

$$u \text{ et } u+du, \quad v \text{ et } v+dv, \quad w \text{ et } w+dw$$

Les molécules de la classe 2 sont définies de la même façon par

$$u' \text{ et } u'+du', \quad v' \text{ et } v'+dv', \quad w' \text{ et } w'+dw'$$

* Clausius : Poggendorf Ann. 100, 353 (1857)
et 105, 239 (1858)

**Maxwell : Collected works : I, 377 ou: Phil. Mag., 4, 19, 22 (1860)

*** Maxwell : Collected works : 2, 43.

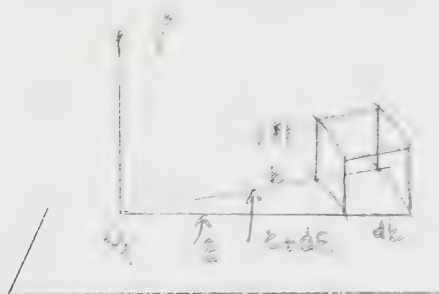
cf. aussi : Phil. Trans. Roy. Soc., 157, 49 (1867)

Appelons b la distance minimale d'approche des molécules si celles-ci se déplaçaient sans interaction.

V la vitesse relative de deux molécules.

L'angle des deux plans menés par V , l'un passant par b , l'autre parallèle à une droite fixe (Ox par exemple)

Par le centre O_1 de chacune des molécules 1, menons un plan perpendiculaire à V et construisons le parallélépipède de base comprise entre les cercles de rayons b et $b+db$, les droites ξ et $\xi+d\xi$, et de hauteur Vdt .



Son volume est $b \cdot db \cdot d\xi \cdot V \cdot dt$

Le volume total correspondant à toutes les molécules 1 du gaz sera :

$$: \bar{V} = n \int f(u, v, w) du dv dw b db d\xi V dt$$

n désigne le nombre de molécules par unité de volume.

Ce volume contient $n \int f(u', v', w') du' dv' dw'$ molécules de la classe 2.

Pendant le temps dt il y aura donc dn interactions :

$$dn = n^2 \int f(u, v, w) f(u', v', w') du dv dw du' dv' dw' b db V d\xi dt \quad (1)$$

Après les interactions les vitesses des molécules de chacune des classes 1 et 2 auront des composantes respectivement comprises entre

$$\bar{u} \text{ et } \bar{u} + d\bar{u}, \bar{v} \text{ et } \bar{v} + d\bar{v}, \bar{w} \text{ et } \bar{w} + d\bar{w}$$

$$\bar{u}' \text{ et } \bar{u}' + d\bar{u}', \bar{v}' \text{ et } \bar{v}' + d\bar{v}', \bar{w}' \text{ et } \bar{w}' + d\bar{w}'$$

Mais le nombre de collisions entre les molécules des classes 1 et 2 sera :

$$d\bar{n} = n^2 \int f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) f(\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' b db V d\xi dt \quad (2)$$

La répartition des vitesses sera conservée si $d\bar{n} = dn$

D'autre part, le théorème de Liouville entraîne :

$$d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' = du dv dw du' dv' dw'$$

Par conséquent :

$$f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w},) f(\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') = f(u, v, w) f(u', v', w')$$

Cette relation conduit effectivement à la distribution classique qui a gardé le nom de distribution maxwellienne.

Cette démonstration a été perfectionnée ultérieurement par Jeans*. Dans tous les cas, elle utilise la célèbre "Stosszahlansatz" de Boltzmann**.

L'hypothèse du chaos moléculaire**

Soit $dx dy dz$ un petit élément de volume du gaz. Le nombre moyen de molécules A dont les vitesses ont des composantes respectivement comprises entre

u et $u+du$, v et $v+dv$, w et $w+dw$ est égal à :

$$dn = n f(u, v, w) du dv dw dx dy dz$$

Supposons maintenant qu'au lieu de choisir un élément de volume $dx dy dz$ quelconque, nous prenions un élément au voisinage immédiat d'une molécule B dont la vitesse a des composantes comprises entre

u' et $u'+du'$, v' et $v'+dv'$, w' et $w'+dw'$

On assume que le nombre de molécules A, dn reste le même. C'est l'hypothèse du chaos moléculaire. On suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les vitesses et les positions des molécules.

Cette hypothèse peut s'énoncer (cf Jeans)* :

"Les molécules dont les vitesses ont des composantes comprises entre U et $u+du$, v et $v+dv$, w et $w+dw$ sont, à chaque instant, indépendamment des positions et des vitesses des autres molécules, distribuées au hasard dans le gaz, pourvu que deux molécules n'occupent pas la même place au même instant".

* Jeans : Dynamical theory of gases, Cambridge, (1925)
ch. 4

** L. Boltzmann : Vorlesungen über Gastheorie

Le théorème H et la microréversibilité *

On considère un système constitué par un gaz dilué homogène de molécules sphériques. L'espace des vitesses peut être divisé en petites cellules ω_i

L'état d'une molécule peut se représenter par un point dans cet espace des vitesses, la position ne jouant aucun rôle puisque le gaz est homogène.

Soient n_i et n_j les nombres d'occupation, à l'instant t , des cellules ω_i et ω_j . **

Soit $n_{ij}^{kl}(t)$ le nombre de collisions qui, pendant le temps très court δt , fait passer deux molécules des cellules i et j dans les cellules k et l .

On a :

$$n_{ij}^{kl} = a_{ij}^{kl} = A_{ij}^{kl} n_i n_j \quad (4)$$

A_{ij}^{kl} désigne donc la probabilité pour que, dans l'unité de temps, deux molécules données des cellules i et j passent dans les cellules k et l .

L'écriture de cette dernière équation suppose évidemment qu'il n'y a pas de corrélation entre n_i et n_j . C'est une forme implicite de l'hypothèse du chaos moléculaire.

$$A_{ij}^{kl} = A_{kl}^{ij} \quad (5)$$

Cette dernière relation exprime le principe de microréversibilité.

Soit f_i la densité numérique de la cellule ω_i .

$$a_{ij}^{kl} = A_{ij}^{kl} f_i f_j \omega_i \omega_j \quad (6)$$

* Ce théorème a été donné par : L. Boltzmann : Wien Sitz, 66 275 (1872)

et démontré par Lorentz : Wien Sitz, 95-2, 127 (1887)

** Le développement ci-dessus est celui de :

R.C. Tolman : The principles of statistical mechanics.

Or, d'après le théorème de Liouville, on a :

$$\omega_i \omega_j = \omega_k \omega_l = v \quad (7)$$

Et

$$a_{ij}^{kl} = - \frac{dn_j}{dt} = \frac{dn_k}{dt} \quad (8)$$

Il vient :

$$\omega_i \frac{df_i}{dt} + \omega_k \frac{df_k}{dt} = 0 \quad (9)$$

$$\omega_j \frac{df_j}{dt} + \omega_l \frac{df_l}{dt} = 0$$

Posons $H = \sum_i n_i \log n_i$ avec $\sum_i n_i = N$

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i (1 + \log n_i) \frac{dn_i}{dt} = \sum_i \log n_i \frac{dn_i}{dt} \quad (10)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_i \log f_i \omega_i (A_{ij}^{kl} f_i f_j v) \\ &= \sum_j \log f_j \omega_j (-A_{ij}^{kl} f_i f_j v) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_k \log f_k \omega_k (A_{ij}^{kl} f_k f_l v) \\ &= \sum_l \log f_l \omega_l (A_{ij}^{kl} f_k f_l v) \end{aligned} \quad (12)$$

En faisant la moyenne de ces quatre expressions, il vient :

$$4 \frac{dH}{dt} = \sum_{ij,kl} A_{ij}^{kl} (f_k f_l - f_i f_j) (\log f_i f_j - \log f_k f_l) \quad (13)$$

Cette quantité est essentiellement négative et ne s'annule que pour

$$f_i f_j = f_k f_l \text{ qui correspond à l'équilibre.}$$

On retrouve donc ainsi la distribution maxwellienne.

La quantité H doit décroître au cours de l'évolution irréversible d'un gaz, du moins au début de celle-ci.

Ce résultat qualitatif est d'une grande importance, car il permet de prévoir le sens dans lequel le système va probablement évoluer.

Cette propriété est une conséquence de l'hypothèse du chaos moléculaire à l'instant t . Le résultat n'est donc valable que pour un très court intervalle de temps qui suit l'observation. On pourrait évidemment recommencer le même raisonnement à chaque instant, mais il faut admettre pour cela que l'hypothèse du chaos moléculaire reste valable, bien que le système soit hors d'équilibre.

Cette nouvelle hypothèse introduit un élément aléatoire dans l'évolution d'un système qui risque d'entrer en contradiction avec les lois déterministes de la mécanique classique. Ce problème de compatibilité a été en partie résolu par M. Kac* qui a pu démontrer dans un cas particulier la conservation du chaos moléculaire.

Il semble donc que l'on puisse dans certains cas considérer l'évolution d'un système comme un processus stochastique. Le problème majeur de ce procédé sera naturellement d'assurer la compatibilité avec les équations de la mécanique.

Processus stochastiques. Le Master Equation **

Considérons le point représentatif du système dans l'extension-en-phase. Tant qu'il n'y a pas d'interaction dans le gaz, ce point se déplace selon un segment de droite de la multiplicité d'énergie constante. D'autre part, il reste à l'intérieur de la constellation Ω_i définie par l'ensemble des nombres d'occupation n_i .

A chaque instant, le point change de constellation, et il décrit ainsi une marche aléatoire. Cette apparition du hasard vient de ce que l'on ignore le point précis re-

* M. Kac : Foundations of kinetic theory, Depart. of Math
Cornell University, New-York (1954)
-Probability and related topics in physical sciences, Interscience Publ., New-York (1959)

** S. Chandrasekhar : Rev. Mod. Phys., 15, I (1943)
M.C. Wang & G.E. Uhlenbeck : Rev. Mod. Phys., 17, 323 (1945)
J.E. Moyal : J. Roy. Stat. Soc., B XI, 150 (1949)
A.J.F. Siegert : Phys. Rev., 76, 1708 (1949)

présentant le système. Seule la constellation occupée est supposée connue.

Appelons $Q(\Omega_i, \Omega_j)$ les probabilités de transition d'une constellation Ω_i à une constellation Ω_j au cours de l'unité de temps.

Soit $f(\Omega_i, t)$ la probabilité que le système soit dans Ω_i à l'instant t

L'équation de Smolychowski peut s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\Omega_i, t) = \sum_j f(\Omega_j, t) Q(\Omega_j, \Omega_i) - f(\Omega_i, t) \sum_j Q(\Omega_i, \Omega_j) \quad (14)$$

Le premier terme du membre de droite exprime la probabilité que le système entre dans Ω_i , le second, que le système sorte de Ω_i .

Si le gaz est homogène et dilué, les probabilités de transition peuvent se calculer à partir des a_{ij}^{kl} de Boltzmann. On en déduit ensuite la Master Equation.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots; t) &= \frac{1}{2} \sum_{ij, kl} A_{kl}^{ij} (n_k + 1)(n_l + 1) \\ &\quad \cdot f(n_1, n_2, \dots, n_k + 1, \dots, n_l + 1, \dots; t) \\ &\quad - A_{ij}^{kl} (n_i n_j) f(n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots; t) \end{aligned} \quad (15)$$

$f(n_1, n_2, \dots; t)$ est la fonction de distribution. Elle obéit aux conditions de normalisation :

$\sum f(n_1, \dots, n_i, \dots; t) = 1$ où la sommation est étendue à toutes les valeurs de $n_1, \dots, n_i, \dots$ telles que

$$\sum_i n_i = N \quad \text{et} \quad \sum_i n_i u_i = U$$

Si on pose :

$$\bar{n}_i = \sum n_i f(n_1, \dots, n_p, \dots; t) \quad (16)$$

On a alors :

$$\frac{d\bar{n}_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j,k,l} A_{ij}^{kl} (\bar{n}_k \bar{n}_l - \bar{n}_i \bar{n}_j) \quad (17)$$

A l'équilibre, on a donc :

$$\bar{n}_k \bar{n}_l = \bar{n}_i \bar{n}_j \quad (18)$$

Ce résultat est équivalent à celui de l'équation de Boltzmann à condition d'admettre qu'il n'y a pas de corrélation entre les n_i . En effet, l'indépendance stochastique de ces variables s'exprime par la relation :

$$\overline{n_k n_l} = \bar{n}_k \cdot \bar{n}_l \quad (19)$$

Le problème de la compatibilité avec les équations déterministes de la mécanique classique a été abordé par R. Brout*.

Il a utilisé pour ce faire les équations B.B.G.Y.K** qui sont déduites par intégrations successives de l'équation de Liouville.

Cependant, à ce jour, le problème reste entier car l'étude du cas général se heurte à des difficultés quasi inextricables***.

* R. Brout : Physica, 22,509 (1956)

voir aussi : M.S.Green : J.Chem.Phys., 25,836 (1956)

** M. Born & H.S. Green : Proc.Roy.Soc., A,138,10,(1946);
188,455 (1947)

J. Yvon : Actualités scientifiques, Hermann,203 (1935)
542 & 543 (1937), Paris.

J.G. Kirkwood : J. Chem.Phys., 14,130 (1946) ; 15,72 (1946)

*** I. Prigogine & R.Balescu : Physica,25,281 (1959) ; 26,145
(1960)

DEUXIEME PARTIE

Chapitre 1

Equation fondamentale de l'équilibre

I - Introduction

Nous n'étudierons dans toute la suite qu'un cas très particulier d'équilibre. Le gaz devra répondre aux conditions limitatives ci-dessous dont nous préciserons le sens.

a) Système isolé

Nous dirons que le gaz constitue un système isolé si :

- Il n'est soumis à aucune force extérieure. Les seules forces à considérer sont les interactions entre les molécules.

- Il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur.

L'énergie totale du gaz reste donc constante dans le temps.

- Les parois ne modifient pas l'état statistique du gaz. Globalement, elles doivent laisser inchangées les directions et les vitesses des molécules.

b) Homogénéité

Découpons un petit élément de volume $d\mathcal{V}$ dans le gaz. Ce volume doit être suffisamment petit devant les dimensions du récipient, mais grand devant la distance moyenne séparant les molécules.

Le nombre n de molécules contenues dans ce volume est donc très grand. Nous dirons que le gaz est homogène si n reste à peu près constant quand on déplace $d\mathcal{V}$ dans tout l'espace occupé par le gaz. Pour être rigoureux, il faudrait dire que la variation relative dn/n observée reste toujours très petite.

c) Isotropie

Le gaz est isotrope s'il possède les mêmes propriétés dans toutes les directions. Il n'existe pas de direction privilégiée en tant que direction de propagation des molécules.

2 - La description microscopique.

Les molécules sont de petites particules matérielles de faibles dimensions, exerçant entre elles des actions à distance. Ces interactions deviennent rapidement négligeables dès que la distance séparant les molécules croît.

Ces considérations nous ont amenés à introduire un modèle descriptif relativement simple de la molécule.

a) Les molécules seront assimilées à des points matériels où toute la masse est concentrée

b) Ces points sont tous entourés d'un domaine d'action délimité par une surface Σ^*



On entend par domaine d'action, la région de l'espace entourant la molécule M, où la présence d'une ou plusieurs autres molécules M' donne lieu à des forces d'interaction.

La molécule M ne pourra agir sur le comportement des molécules extérieures à ce domaine.

Si la molécule possède une symétrie sphérique comme c'est le cas pour les molécules monoatomiques, la surface est une sphère de rayon σ , appelé rayon d'action.

Nous supposerons qu'il en est ainsi dans tous les cas étudiés ultérieurement.

- Collisions binaires et d'ordre supérieur.

Si M' traverse le domaine d'action de M et réciproquement nous dirons simplement que M et M' entrent en collision.

* Ce modèle est analogue à celui de Sutherland à la différence que ce dernier conserve une dimension à la molécule: Dans une interaction, les molécules peuvent être, soit simplement déviées soit heurtées dans une collision directe.

Sutherland : Phil. Mag. 36, 507. (1893) : 17, 320. (1909)

La collision est dite binaire si, durant toute l'interaction M' est la seule molécule traversant le domaine d'action de M .

Dans le cas contraire, il y a collision multiple ou encore d'ordre supérieur. Ce type de collision est peu fréquent, si le gaz est raréfié et nous pourrions en première approximation ne pas en tenir compte.

3 - L'hypothèse du chaos moléculaire.

Cette hypothèse émise par Clausius et Boltzmann admet qu'il n'existe pas de corrélation entre les positions et les vitesses des molécules.

Si nous acceptons cette hypothèse, il s'ensuit que la probabilité de présence d'une molécule dans un élément de volume dZ à l'instant t est indépendante des positions et des vitesses des autres molécules contenues dans le volume dZ .

Supposons maintenant que dZ représente le domaine d'action d'une molécule M animée d'une vitesse v . Soit M' une autre molécule animée de la vitesse v' .

La probabilité de présence de M' dans le volume dZ est indépendante de la vitesse v de M . Autrement dit, la probabilité pour qu'à l'instant t , il y ait une collision entre M et M' est indépendante de la vitesse de M (et de M' par réciprocité).

Il faut cependant préciser que la notion de collision telle que nous l'avons introduite implique une certaine durée.

Il y a collision entre M et M' depuis le moment où $M'(M)$ pénètre dans le domaine d'action de $M(M')$ jusqu'à l'instant où elle en ressort.

L'hypothèse du chaos moléculaire nous permet donc d'énoncer une propriété fondamentale des collisions, à savoir :

" La probabilité de collision à l'instant t entre deux molécules quelconques est indépendante des vitesses de ces molécules".

Ou encore :

" Lors d'une observation à l'instant t , toutes les collisions sont également probables".

Plutôt qu'une justification, nous donnerons une illus-

tration de cette propriété.

Considérons un type de collision défini comme suit :

La première molécule avait la vitesse v avant la collision. La seconde molécule avait la vitesse v' .

La vitesse relative des deux molécules est V .

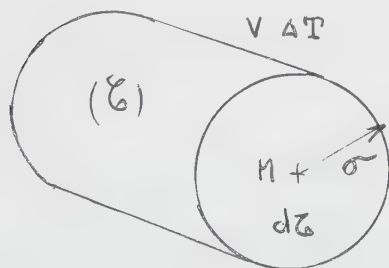
Après la collision, les molécules possèdent les vitesses v et v' . La vitesse relative reste égale à V si le choc est élastique.

La durée d'une telle collision (temps pendant lequel l'une des molécules reste à l'intérieur du domaine d'action de l'autre ne dépend ni de v , ni de v' , mais uniquement de V .

En première approximation, elle est inversement proportionnelle à la vitesse relative V .

Ceci est d'ailleurs rigoureux dans le cas limite des sphères dures et élastiques où la vitesse est toujours égale à V , sauf à l'instant même du choc, où elle n'est pas définie. Dans ce cas le temps de traversée d'un domaine d'action choisi de façon arbitraire autour des molécules est inversement proportionnel à V .

D'autre part, considérons un intervalle de temps ΔT très grand devant la durée moyenne des collisions. Quelle est la probabilité pour que deux molécules données de vitesse v et v' et de vitesse relative V , donnent lieu à une collision pendant ΔT ?



Pour que M' entre en collision avec M durant ΔT , il faut et il suffit que M' soit situé dans le cylindre (C) à l'instant t début de la période ΔT .

Ce cylindre s'appuie sur la petite sphère d'action de M et ses génératrices sont parallèles à V . Son volume est égale à $\pi \sigma^2 V \Delta T$.

La probabilité pour que M' soit dans ce cylindre à l'instant t est égale, à priori, à : $\pi \sigma^2 V \Delta T / \mathcal{V}$

où $\mathcal{V}$ désigne le volume total de l'enceinte contenant le gaz.

En conclusion, la probabilité pour que deux molécules données M et M' entrent en collision pendant le temps ΔT est proportionnelle à la vitesse relative V de ces deux molécules.

Il résulte des deux remarques qui précèdent que la probabilité, à un instant t, pour que M et M' soient en collision est bien indépendante de V ainsi que de v et v' .

Ce résultat exprime en quelque sorte que les collisions de courte durée sont plus fréquentes et vice versa.

4 - La fonction de distribution des vitesses.

Une molécule M qui, à l'instant t, se trouve à l'extérieur de tous les domaines d'action des autres molécules, possède une vitesse v bien définie et constante au cours du temps, tant qu'il n'y a pas de collisions.

Par contre, s'il y a collision, la molécule verra sa vitesse se modifier tout au long du choc pour atteindre une valeur finale $\bar{v}$ lorsque la collision est terminée.

Toutes ces valeurs intermédiaires que prend la vitesse durant la collision sont évidemment fonctions des lois régissant l'interaction des molécules.

Or, le seul point qui nous intéresse pour l'étude de l'évolution du gaz est la modification finale de la vitesse après une collision, et non la façon dont cette modification s'effectue. Seule la connaissance de $\bar{v}$ et v nous est utile, toutes les valeurs prises en cours de collision pouvant être quelconques.

Il s'ensuit naturellement une difficulté pour définir la fonction de distribution des vitesses.

Nous pourrions lever cette difficulté en définissant deux fonctions de distribution qui, nous le démontrerons plus loin, sont identiques toutes deux à la fonction de distribution classique.

Appelons molécule de type A toute molécule qui, à l'instant t considéré, ne subit aucune interaction de la part

des autres molécules.

Les molécules en cours de collision à l'instant t sont du type B.

La fonction A de distribution est $f_A(v)$ telle que le nombre de molécules de type A ayant une vitesse comprise entre v et $v+dv$ soit :

$$dn_A = n_A f_A(v) dv \quad (1)$$

où n_A est le nombre total des molécules A.

La fonction B de distribution est $f_B(v)$ telle que le nombre de molécules ayant, avant collision, une vitesse comprise entre v et $v+dv$ soit :

$$dn_B = n_B f_B(v) dv \quad (2)$$

où n_B est le nombre total des molécules B.

5 - L'équilibre thermodynamique.

Considérons un gaz homogène et isotrope en équilibre thermodynamique et notons $f^0(v)$ la fonction de distribution des vitesses au sens classique. Cette fonction est indépendante du temps et sa forme ne dépend que de l'énergie moyenne des molécules.

Le gaz contenu dans une enceinte de volume V constitue un système (S) comportant N molécules, N étant un très grand nombre.

Supposons maintenant qu'à l'instant t , nous prélevions "au hasard" un très grand nombre de molécules, de façon cependant à ce qu'il en reste encore un grand nombre.

Replaçons ces n molécules prélevées dans une enceinte identique à la première; en conservant à chacune des molécules la même position et la même vitesse (en grandeur et en direction)

Soit (S') ce nouveau système et (S) le système constitué par les $N-n$ molécules restant dans la première enceinte.

Si le prélèvement a été convenablement effectué "au hasard" l'échantillon ainsi réalisé est représentatif du système initial. Il en résulte que :

Les systèmes (σ) et (Σ) sont en équilibre thermodynamique.

Soient $f_{\sigma}(v)$ et $f_{\Sigma}(v)$ les fonctions de distribution respectives de (σ) et de (Σ) .

$$dn_{\sigma} = n f_{\sigma}(v) dv \quad (3)$$

$$\text{et} \quad dn_{\Sigma} = (N-n) f_{\Sigma}(v) dv \quad (4)$$

D'autre part, les systèmes (σ) et (Σ) étant en équilibre et ayant la même énergie moyenne que le système (S) on a aussi

$$dn = n f^{\circ}(v) dv \quad (5)$$

$$dn = (N-n) f^{\circ}(v) dv \quad (6)$$

D'où

$$f_{\sigma}(v) = f_{\Sigma}(v) = f^{\circ}(v) \quad (7)$$

- Application au modèle des domaines d'action

Prélever dans un système des molécules "au hasard" signifie que la probabilité de choisir une molécule donnée est une constante indépendante de la vitesse et de la position de cette molécule.

Considérons maintenant le système constitué par les molécules de type B_1 à l'instant t , c'est-à-dire des molécules en cours de collision.

Or, nous avons déjà montré que la probabilité pour qu'une molécule soit engagée dans une collision à l'instant t est indépendante de la position et de la vitesse de cette molécule.

Une des façons de constituer un système (σ) est donc de choisir toutes les molécules de type B_1 .

Il en résulte :

$$f_B(v) = f^0(v) \quad (8)$$

"Le système comprenant toutes les molécules en cours de collision à l'instant t constitue un système en équilibre thermodynamique".

A l'instant t , toutes les molécules de ce système sont en collision. Soit Δt un intervalle de temps très grand devant la plus grande durée de collision mais petit devant le temps minimum séparant deux collisions consécutives d'une même molécule.

A l'instant $t - \Delta t$, aucune des molécules B n'est en collision. La fonction de distribution est alors $f_B(v, t - \Delta t)$

A l'instant $t + \Delta t$ toutes les molécules B ont subi une collision et une seule. La fonction de distribution est $f_B(v, t + \Delta t)$

Le système des molécules B en tant que système (σ) est en équilibre, ce qui entraîne :

$$f_B(v, t + \Delta t) = f_B(v, t - \Delta t) = f_B(v) \quad (9)$$

6 - Les probabilités conditionnelles de transition

A priori, la vitesse d'une molécule peut prendre n'importe quelle valeur positive. Il est commode, à l'exemple de Boltzmann, de regrouper toutes ces valeurs en un certain nombre de classes numérotées 1, 2, 3,

A l'instant t , une molécule libre de toute action de la part des autres molécules possède une vitesse bien définie et peut donc être rangée dans une des classes de vitesse.

Considérons une collision entre deux molécules données. Avant la collision ces deux molécules étaient respectivement rangées dans les classes i et j . Après la collision elles auront des vitesses différentes et devront être rangées dans d'autres classes k et l .

Cependant la connaissance de i et j ne suffit pas pour déterminer k et l . Il faut en outre connaître la façon dont la collision se produit. Néanmoins seule une connaissance statistique nous est nécessaire.

Dans ce but nous introduirons les probabilités conditionnelles de transition $P(i,j;k)$

$P(i,j;k)$ est la probabilité pour qu'une molécule de la classe i entrant en collision avec une molécule de la classe j soit transférée après la collision dans la classe k .

Nous noterons que ces $P(i,j;k)$ vérifient la relation :

$$\sum_k P(i,j;k) = 1 \quad \text{où la sommation est étendue à toutes les valeurs possibles de } k.$$

D'une manière semblable, nous appellerons $P(x,y;z)dz$ la probabilité pour qu'une molécule de vitesse x entrant en collision avec une molécule de vitesse y ait, après la collision, une vitesse comprise entre z et $z+dz$.

$$\int_0^\infty P(x,y;z) dz = 1 \quad \forall x,y \quad (10)$$

7 - L'équation fondamentale de l'équilibre.

Une condition nécessaire pour qu'un système soit en équilibre est que :

$$f_B(v, t+\Delta t) = f_B(v, t-\Delta t) = f^0(v) \quad (11)$$

Afin d'exprimer $f_B(v, t+\Delta t)$, cherchons le nombre de molécules qui, après les collisions auront une vitesse comprise entre z et $z+dz$.

Toutes les molécules intervenant dans une collision ce nombre est égal au nombre de collisions où la vitesse finale d'une des deux molécules est comprise entre z et $z+dz$.

D'autre part, toutes les collisions étant également probables, le nombre de collisions mettent en jeu deux molécules de vitesses respectivement entre x et $x+dx$, y et $y+dy$ est égal à :

$$dn = k f_B(x) f_B(y) dx dy \quad (12)$$

Parmi ces collisions, il y en a dn' qui donnent une vitesse finale entre z et $z+dz$

$$dn' = k f_B(x) f_B(y) P(x, y; z) dx dy dz \quad (13)$$

Le nombre final de molécules dont la vitesse est comprise entre z et $z+dz$ est donc :

$$dn'' = k dz \int_0^\infty \int_0^\infty f_B(x) f_B(y) P(x, y; z) dx dy \quad (14)$$

Mais on a aussi :

$$dn'' = k f_B(v, t + \Delta t) = k f_B^f(v) \quad (15)$$

Il vient :

$$f_B(z) = \int_0^\infty \int_0^\infty f_B(x) f_B(y) P(x, y; z) dx dy \quad (16)$$

En tenant compte de la relation :

$$f_B(v) = f^o(v)$$

La fonction de distribution des vitesses à l'équilibre thermodynamique est solution de l'équation fonctionnelle :

$$f^o(z) = \int_0^\infty \int_0^\infty f^o(x) f^o(y) P(x, y; z) dx dy \quad (17)$$

De même, si $x^1, x^2, \dots, x^i, \dots$ désignent les populations relatives des classes de vitesse numérotées $1, 2, \dots, i, \dots$ avec :

$$\sum_i x^i = 1 \quad (18)$$

$$x^i = \int_i f^o(x) dx \text{ où l'intégrale est étendue à toutes les valeurs de la } i\text{ème classe;}$$

L'équation fondamentale de l'équilibre s'écrit :

$$x^i = \sum_{jk} x^j x^k P(j, k; i) \quad (19)$$

Chapitre II

L'équilibre thermodynamique : Processus markovien

Les raisonnements précédents permettant d'établir une équation de l'équilibre peuvent être évidemment rapprochés de la méthode de Boltzmann exposée dans la première partie au cours du chapitre (III,6).

Nous avons introduit les quantités $P(i,j;k)$ qui jouent un rôle semblable aux probabilités de transition dans l'espace des phases. Dans notre cas les cellules élémentaires sont des classes de vitesse. On aurait pu d'ailleurs raisonner sur des classes d'énergie sans altérer les résultats.

Cependant, l'une des principales différences entre ces deux méthodes réside dans la définition même des probabilités de transition.

Les $P(i,j;k)$ désignent les probabilités de transition au cours d'une collision alors que

les A_{ij}^{kl} de Boltzmann dénotent les probabilités de transition pendant l'unité de temps.

Il y a donc, en quelque sorte, une analogie entre ces deux méthodes. On peut se demander s'il est possible de trouver l'analogue de la seconde approche classique, c'est-à-dire par l'étude des processus stochastiques.

C'est l'objet de ce chapitre.

Il est possible de montrer que l'évolution d'un système comportant un très grand nombre de constituants est assimilable à un processus markovien, du moins dans le cas d'un gaz homogène.

De même, nous allons montrer que l'évolution d'une molécule au cours du temps décrit un processus stationnaire markovien, l'énergie (ou la vitesse) jouant un rôle de variable stochastique. Nous assurons que le système étudié est en équilibre.

Pour faciliter l'exposé, nous admettrons que les énergies des molécules ne peuvent prendre que des valeurs discrètes $u_1, u_2, \dots$ en nombre fini.

A chaque collision, l'énergie d'une molécule est modifiée selon une certaine loi de probabilité que nous pourrions déterminer facilement à l'aide des probabilités conditionnelles de transition $P(i, j; k)$.

Supposons, par exemple, que les collisions aient lieu aux instants $t_1, \dots, t_2, \dots, t_p, \dots$ connus, que nous dénoterons pour simplifier $1, 2, \dots, p, \dots$. Lorsque nous parlerons de l'état à l'instant n , ce sera l'état après la n ème collision.

Il est naturel de penser que la probabilité pour qu'une molécule ait l'énergie u_i à l'instant p , sachant qu'à l'instant $p-1$ elle avait l'énergie u_{p-1} , ne dépend pas des énergies prises par la molécule aux instants $p-2, p-3, \dots$. Autrement dit, l'évolution peut être prévue (au sens probabiliste) par simple connaissance du présent. Elle est indépendante du passé.

Le système évolue donc en chaîne de Markov. On vérifie aisément que la chaîne est stationnaire puisque le système décrit est en équilibre.

Si $P(u_i/u_j, s)$ désigne la probabilité pour que l'énergie prenne la valeur u_i à l'instant s , sachant qu'elle avait la valeur u_j à l'instant 0, cette probabilité vérifie l'équation de Smoluchowski.

$$P(u_j/u_i, s) = \sum_k P(u_k/u_i, s-1) P(u_j/u_k, 1) \quad (20)$$

Les probabilités de transition $P(u_j/u_k, 1)$ peuvent s'évaluer en fonction des $P(i, j; k)$.

$P(i, j; k)$ représente ici la probabilité pour qu'une molécule d'énergie u_i prenne l'énergie u_k après collision avec une molécule d'énergie u_j .

Considérons par exemple, le p ème choc. La probabilité pour que la molécule heurtante soit une molécule donnée est, d'après l'hypothèse du chaos moléculaire, indépendante de l'énergie de cette molécule. On en déduit que la molécule heurtante du p ème choc aura l'énergie u_j avec une probabilité x_j^p , population relative de la cellule j .

x^j vérifie les relations :

$$\sum_j x^j = 1 \quad (21)$$

$$\sum_j x^k u_k = \bar{u} \quad (22)$$

où $\bar{u}$ désigne l'énergie moyenne des molécules

Les probabilités de transition s'expriment alors par la relation (23).

$$P(u_j/u_k, 1) = \sum_l x^l P(k, l; j) \quad (23)$$

On peut remarquer qu'aucune des probabilités de transition n'est nulle. Ceci résulte du fait que l'on peut toujours ajuster l'énergie et la direction de la molécule incidente de façon à réaliser une transition donnée.

Nous appliquerons quelques résultats de la théorie des processus markoviens, en particulier :

- L'ensemble des valeurs $u_1, u_2, \dots, u_n$, forme un groupe indécomposable et même un groupe final. Nous devons cependant supposer que le nombre de ces valeurs reste fini.

- Ce groupe final est acyclique. On est dans le cas régulier.

- Il en résulte que $P(u_j/u_i, s)$ converge au sens ordinaire vers une limite $P(u_j)$ indépendante de l'état initial u_i quand s tend vers l'infini.

$$P(u_j) = x^j \quad (24)$$

L'équation de Smoluchowski s'écrit alors, lorsque l'on fait tendre s vers l'infini :

$$x^j = \sum_{kl} x^k x^l P(k, l; j) \quad (25)$$

On retrouve ainsi l'équation fondamentale de l'équilibre.

Le raisonnement précédent n'est valable que dans le cas discontinu et met en lumière les propriétés ergodiques des chaînes de Markov.

Il est vraisemblable, bien que cela n'ait pas encore été démontré, que l'on peut étendre ces propriétés au cas continu. Nous l'admettrons et nous écrirons la forme continue de l'équation de Smoluchowski :

$$f(z) = \int_0^\infty \int_0^\infty f(x)f(y) P(x,y;z) \, dx dy \quad (26)$$

Généralisation au cas d'un gaz de plusieurs constituants

Considérons un gaz comportant deux types distincts de molécules, a et b, de masses différentes.

Il faut alors distinguer deux catégories de collisions:

- 1) Collisions entre molécules de même type : a-a ou b-b
- 2) Collisions entre molécules de type distinct : a-b

Soient f_a la fonction de distribution normalisée des molécules de type a, et f_b celle des molécules de type b.

Soient c_a et c_b les concentrations numériques respectives des molécules de type a et de type b.

Les relations de normalisation s'écrivent :

$$\int_0^\infty f_a(x) \, dx = 1 \quad (27)$$

$$\int_0^\infty f_b(x) \, dx = 1 \quad (28)$$

$$c_a + c_b = 1 \quad (29)$$

Lorsque le gaz est à l'équilibre thermodynamique, f_a et f_b sont indépendantes du temps et, par conséquent restent inchangées par les collisions.

On obtient ainsi deux équations d'équilibre qui expriment l'invariance de f_a (f_b) dans les collisions a-a (b-b) et les collisions a-b (b-a).

Appelons $P(x,y;z)$ la probabilité conditionnelle de transition dans une collision de molécules de même type et

$Q_{ab}(x,y;z)$ ou (Q_{ba}) la probabilité conditionnelle de transition pour une molécule de type a ou (b) dans une collision avec une molécule de type b ou (a).

Le nombre de collisions de chaque type observées à l'instant t est proportionnel aux concentrations numériques des constituants puisque toutes les collisions sont également probables.

D'où :

$$c_a f_a(z) = c_a^2 \iint f_a(x) f_a(y) P(x,y;z) dx dy + \\ c_a c_b \iint f_a(x) f_b(y) Q_{ab}(x,y;z) dx dy$$

ou encore :

$$f_a(z) = c_a \iint f_a(x) f_a(y) P(x,y;z) dx dy + \\ c_b \iint f_a(x) f_b(y) Q_{ab}(x,y;z) dx dy \quad (30)$$

$$f_b(z) = c_a \iint f_b(x) f_a(y) Q_{ba}(x,y;z) dx dy + \\ c_b \iint f_b(x) f_b(y) P(x,y;z) dx dy \quad (31)$$

Nous pouvons généraliser facilement au cas de n constituants

$$f_1(z) = c_1 \iint f_1(x) f_1(y) P dx dy + \sum_{i \neq 1}^n c_i \iint f_1(x) f_i(y) Q_{1i} ds dy \\ f_2(z) = c_2 \iint f_2(x) f_2(y) P dx dy + \sum_{i \neq 2}^n c_i \iint f_2(x) f_i(y) Q_{2i} dx dy \\ \dots \\ f_k(z) = c_k \iint f_k(x) f_k(y) P dx dy + \sum_{i \neq k}^n c_i \iint f_k(x) f_i(y) Q_{ki} ds dy \quad (32)$$

TROISIEME PARTIE

EXEMPLES ET APPLICATIONS

Chapitre I

Probabilités conditionnelles de transition à priori égales

Reprenons le premier schéma de Boltzmann où les énergies des molécules ne prennent que des valeurs discrètes :

$$0, \xi, 2\xi, 3\xi, \dots, i\xi, \dots$$

L'état macroscopique du système est défini par l'ensemble (n_i) des nombres d'occupation de chaque classe.

Soit $P(j, k; i)$ la probabilité pour qu'une molécule de classe j aille en i après une collision avec une molécule de la classe k .

N étant le nombre total de molécules, posons :

$$x^i = \frac{n_i}{N}$$

La condition d'équilibre s'écrit :

$$x^i = \sum_{jk} x^j x^k P(j, k; i) \quad (1)$$

Parallèlement à l'hypothèse de Boltzmann où toutes les complexions sont également probables nous allons supposer que toutes les transitions sont également probables.

Au cours du choc, l'énergie totale des deux molécules se conserve. Soit une molécule de la classe j . Elle entre en collision avec une molécule de la classe k . Après la collision, son énergie peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et $(j+k)\xi$. Elle peut donc être transférée dans $j+k+1$ classes différentes.

Notre hypothèse exprime que ces $j+k+1$ possibilités sont toutes également probables.

$$\begin{aligned}
 P(j,k;i) &= \frac{1}{j+k+1} & \text{si } i \leq j+k \\
 P(j,k;i) &= 0 & \text{si } i > j+k
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Nous allons démontrer que la distribution de Boltzmann est bien une solution de l'équation d'équilibre et par conséquent la seule en dehors de la solution banale.

Cette solution est :

$$\begin{aligned}
 x^i &= A e^{-bu_i} & \text{avec } \sum_i x^i &= 1 \\
 & & \text{et } \sum_i x^i u_i &= \bar{u}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Posons $a = e^{-bz}$

De la relation (3), il vient :

$$A = 1 - a \tag{4}$$

Considérons la quantité

$$\sum_{jk} x^j x^k P(j,k;i) = A^2 \sum_{jk} a^{j+k} P(j,k;i)$$

Posons $S^i = \sum_{jk} a^{j+k} P(j,k;i)$

$$S_p^i = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p a^{j+k} P(j,k;i)$$

En tenant compte des équations (2), on peut écrire S_p^i :

$$\begin{aligned}
 S_p^i &= a^i + a^{i+1} + \dots + a^p + \frac{p-1}{p+2} a^{p+1} + \dots + \frac{1}{2p+1} a^{2p} \\
 &= U_p^i + V_p^i
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Or, $V_p^i < a^{p+1} + a^{p+2} + \dots + a^{2p}$

En remarquant que a est une quantité toujours inférieure à 1 on en déduit que :

$$\lim_{p \rightarrow \infty} V_p^i = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{p \rightarrow \infty} U_p^i = \frac{a^i}{1-a} \tag{6}$$

D'autre part,

$$S^i = \lim_{p \rightarrow \infty} S_p^i = \frac{a^i}{1-a} = A a^i = x^i$$

En conclusion les deux hypothèses :

1. Toutes les complexions sont également probables
 2. Toutes les transitions sont également probables
- peuvent être considérées comme équivalentes du point de vue de la distribution d'équilibre résultante.

Le cas continu

Considérons deux molécules données en collision. L'état du couple peut se représenter par un point dans l'espace des vitesses à six dimensions.

Ce point a pour coordonnées les composantes des vitesses de chacune des molécules :

$$M (u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6,)$$

Au cours de la collision, ce point M décrit une certaine trajectoire de l'espace. Soient M_0 et M_1 les points initial et final de cette trajectoire de coordonnées respectives :

$$M_0 (u_0^1, u_0^2, u_0^3, u_0^4, u_0^5, u_0^6)$$

$$M_1 (u_1^1, u_1^2, u_1^3, u_1^4, u_1^5, u_1^6)$$

L'énergie étant conservée au cours de la collision, on a :

$$\sum_{i=1}^6 u_1^i{}^2 = \sum_{i=1}^6 u_0^i{}^2$$

M_1 est donc situé sur une hypersphère Σ passant par M_0

Nous allons supposer de nouveau que toutes les transitions sont également probables, ce qui s'énonce :

"La probabilité pour que M_1 soit situé dans un petit élément de de l'hypersphère Σ est égale à $\frac{de}{\Sigma}$ ou σ représente la mesure totale de l'hypersphère Σ ."

Si comme précédemment, nous appelons $P(x,y;z)dz$ la probabilité pour qu'une molécule d'énergie x heurtée par une molécule d'énergie y ait, après la collision, une énergie comprise entre z et $z+dz$, nous aurons :

$$P(x,y;z) = \frac{\delta\sigma}{\sigma}$$

où $\delta\sigma$ représente la mesure de l'hypersurface formée de la partie de Σ comprise entre

$$(\Sigma_1) \text{ d'équation } (u^1)^2 + (u^2)^2 + (u^3)^2 = \frac{2}{m}z \quad (7)$$

$$(\Sigma_2) \text{ d'équation } (u^1)^2 + (u^2)^2 + (u^3)^2 = \frac{2}{m}(z+dz)$$

m étant la masse d'une molécule

Posons $\sum_{i=1}^6 (u^i)^2 = E$: énergie totale des deux molécules.

Il est commode d'effectuer le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned} u^1 &= r \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \\ u^2 &= r \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma \\ u^3 &= r \sin \alpha \cos \gamma \\ u^4 &= r \cos \alpha \cos \xi \sin \gamma \\ u^5 &= r \cos \beta \sin \xi \sin \gamma \\ u^6 &= r \sin \beta \sin \gamma \end{aligned} \quad (8)$$

Le jacobien de ce changement de variables se calcule aisément et on obtient :

$$J = r^5 \cos \alpha \cos \beta \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma$$

Les équations de (Σ) , (Σ_1) , (Σ_2) deviennent respectivement:

$$r^2 = \frac{2E}{m}, \quad r^2 \cos^2 \gamma = \frac{2z}{m}, \quad r^2 \cos^2 \gamma = \frac{2}{m}(z+dz) \quad (9)$$

Tous calculs faits, il vient :

$$\sigma = \frac{4 \pi^3 z^{1/2} E^{5/2}}{m^{5/2}} \quad (10)$$

$$\text{et } \delta\sigma = 8 \pi^2 r^5 \left(\frac{z}{E}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{z}{E}\right)^{1/2} d \frac{z}{E} \quad (11)$$

d'où, si $z \leq x + y$

$$P(x, y; z) = \frac{8}{\pi} \left(\frac{z}{E}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{z}{E}\right)^{1/2} d \frac{z}{E} \quad (12)$$

si $z > x + y$

$$P(x, y; z) = 0 \quad (13)$$

La distribution d'équilibre est solution de l'équation :

$$f^0(z) = \iint_{0 \dots \infty} f^0(x) f^0(y) P(x, y; z) dx dy \quad (14)$$

Nous allons vérifier que cette fonction est toujours la distribution de Maxwell-Boltzmann.

$$f^0(z) = A z^{1/2} e^{-bz} \quad (15)$$

La constante A peut être déterminée par la condition de normalisation :

$$\int_0^\infty f^0(x) dx = 1 \quad (16)$$

Ce qui entraîne

$$A = \frac{2 b^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \quad (17)$$

Le second membre de l'équation (14) se réduit à :

$$I = \iint_{\mathcal{D}} A^2 (xy)^{1/2} e^{-b(x+y)} \frac{8}{\pi} \frac{z^{1/2} (x+y-z)^{1/2}}{(x+y)^2} dx dy \quad (18)$$

où le domaine $\mathcal{D}$ est tel que

$$\begin{aligned} x &\geq 0 \\ y &\geq 0 \\ z &\leq x+y \end{aligned}$$

En utilisant le changement de variables

$$\begin{aligned} x &= r^2 \cos^2 \theta \\ y &= r^2 \sin^2 \theta \end{aligned}$$

on obtient, tous calculs faits :

$$I = \frac{2}{\sqrt{\pi}} b^{3/2} (z)^{1/2} e^{-bz} \quad (19)$$

En conclusion nous avons obtenu une nouvelle approche de la distribution maxwellienne, moyennant l'hypothèse simple de probabilités de transition égales.

Nous avons vu dans tout ce qui précède que la connaissance des probabilités conditionnelles de transition suffit à déterminer la distribution des vitesses ou des énergies à l'équilibre thermodynamique. Ces probabilités sont le fruit d'un bilan détaillé sur toutes les modifications que peuvent subir les propriétés d'une molécule au cours de toute collision l'opposant à une autre molécule de propriétés données.

L'introduction de ces probabilités conditionnelles de transition présente un avantage certain. Elle permet de poser l'hypothèse du comportement relatif des molécules au niveau de ces probabilités.

Il n'est donc plus utile de se donner une représentation géométrique de la molécule, ni de poser une forme analytique des lois d'interaction. Et même, de façon plus générale, ce nouvel aspect probabiliste de la collision est totalement indépendant de la mécanique.

Il en résulte que les probabilités conditionnelles de transition nous apportent une connaissance microscopique suffisante quant à la détermination de la fonction de distribution.

Il en sera d'ailleurs de même pour tous les phénomènes macroscopiques pouvant s'interpréter comme la manifestation statistique d'un grand nombre de collisions binaires.

Le problème majeur est donc, pour nous, le choix des probabilités conditionnelles de transition. C'est dans ce choix que va s'introduire l'hypothèse sur la nature des collisions.

Chapitre II

Le gaz de sphères élastiques

I - Introduction

Dans le cadre de la mécanique classique, le modèle des sphères élastiques est le plus fréquemment utilisé. Les molécules d'un gaz monoatomique sont assimilées à de petites sphères élastiques du type "boule de billard".

Il nous a semblé intéressant de reprendre cette idée afin d'exprimer les valeurs des probabilités conditionnelles de transition dans le cas d'un modèle mécanique. Le calcul s'est avéré complexe mais nous avons pu le mener à terme.

2 - Etude de la mécanique du choc

Considérons une collision entre deux sphères rigides parfaitement élastiques.

Désignons par $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ les vitesses respectives des molécules avant le choc et par $\vec{V}'_1$ et $\vec{V}'_2$ les vitesses après le choc.

Soient m_1 et m_2 les masses respectives de ces deux sphères.

Le choc étant parfaitement élastique, l'énergie est conservée ainsi que la quantité de mouvement. D'autre part nous supposons que les impulsions reçues sont normales à chacune des sphères. Les chocs n'introduisent pas de mouvement de rotation.

Les équations de la mécanique du choc donnent :

$$m_1 \vec{V}'_1 + m_2 \vec{V}'_2 = m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2$$

$$m_1 V_1'^2 + m_2 V_2'^2 = m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2$$
(20)

Soit $\vec{u}$ le vecteur unitaire porté par la droite des centres au moment du choc.

Décomposons chacun des vecteurs vitesse en deux composantes l'une selon $\vec{u}$ et l'autre dans un plan perpendiculaire à $\vec{u}$.

L'impulsion reçue par chacune des sphères de la part de l'autre est dirigée selon $\vec{u}$. Il en résulte que les vitesses tangentielles (les composantes perpendiculaires à $\vec{u}$) ne sont pas affectées.

En désignant par l'indice n les vitesses normales (selon $\vec{u}$) et par l'indice t les vitesses tangentielles, les équations s'écrivent :

$$V'_{1t} = V_{1t} \quad V'_{2t} = V_{2t} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} m_1 V'_{1n} + m_2 V'_{2n} &= m_1 V_{1n} + m_2 V_{2n} \\ m_1 V_{1n}^2 + m_2 V_{2n}^2 &= m_1 V_{1n}^2 + m_2 V_{2n}^2 \end{aligned} \quad (22)$$

En éliminant la solution $V'_{1n} = V_{1n}$, le système (22) donne :

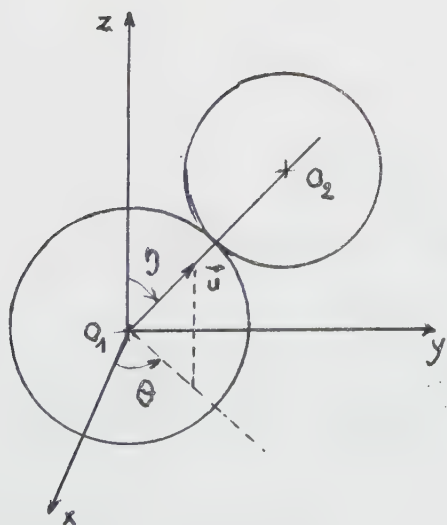
$$V'_{1n} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} V_{1n} + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} V_{2n} \quad (23)$$

Introduisons un repère défini comme suit :

L'axe Ox est dirigé selon $\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$

L'axe Oz est dirigé selon $\vec{V}_2 - \vec{V}_1$

L'axe Oy est tel que le trièdre Oxyz soit trirectangle et direct.



Appelons

θ l'angle que fait Ox avec la projection de u sur le plan xOy

η l'angle que fait Oz avec u.

φ l'angle des deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$

Les composantes respectives de $\vec{u}$, $\vec{V}_1$, $\vec{V}_2$ sont :

$\vec{u}$ ($\sin \eta \cos \theta$, $\sin \eta \sin \theta$, $\cos \eta$)

$\vec{V}_1$ (0, a, b)

$\vec{V}_2$ (0, a, c)

Nous pouvons exprimer V_1 en fonction de a , b et c .

$$V_{1n} = \vec{V}_1 \cdot \vec{u} \quad V_{2n} = \vec{V}_2 \cdot \vec{u} \quad V_{1t}^2 = V_1^2 - V_{1n}^2$$

$$\text{et } V_1^2 = V_{1n}^2 + V_{1t}^2$$

Il vient :

$$V_1^2 = V_1^2 + \frac{4 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left\{ [m_2(c^2 - bc) - m_1(b^2 - bc)] \cos^2 \eta + (m_1 + m_2)(ac - ab) \sin \eta \cos \eta \sin \theta \right\} \quad (24)$$

En tenant compte de :

$$a^2 + b^2 = V_1^2$$

$$a^2 + c^2 = V_2^2 \quad (25)$$

$$a^2 + bc = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = V_1 V_2 \cos \varphi$$

$$ac - ab = - |\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2| = -V_1 V_2 \sin \varphi$$

La relation donnant V_1 s'écrit :

$$V_1^2 = \left(1 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \eta\right) V_1^2 + \frac{4m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} V_2^2 \cos^2 \eta + 4 V_1 V_2 \left\{ \frac{m_2(m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)^2} \cos \varphi \cos^2 \eta - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \sin \varphi \sin \theta \sin \eta \cos \eta \right\} \quad (26)^*$$

3 - Les paramètres aléatoires

Une collision A entre deux sphères de vitesses V_1 et V_2

*Ces résultats ont été établis antérieurement par
M. Gryzinski : Phys.Rev., **11**, 374, (1959); 138, A105 (1965)
P.C.T. de Boer : Phys.of Fluids : 10, **11**, 2485 (1967)

peut se produire avec un grand nombre de valeurs différentes pour les paramètres , , .

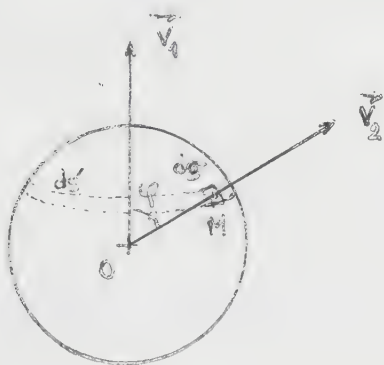
Nous sommes donc amenés pour poursuivre cette étude à évaluer les répartitions statistiques des valeurs de φ , θ et ψ , lorsque l'on considère un grand nombre de collisions A.

Ces trois angles ont été définis de façon telle qu'il n'y ait aucune corrélation entre leurs valeurs. Ce sont des variables aléatoires indépendantes.

Nous noterons $P(x)$ et $G(x)$ les densité de probabilité et fonction de répartition de la variable aléatoire x .

a) L'angle des vecteurs vitesses :

Le gaz de sphères étudié est homogène et isotrope. L'isotropie telle que nous l'avons déjà définie implique que toutes les directions de propagation sont également probables.



Considérons une sphère de rayon unité et reportons des vecteurs équipollents à $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ ayant leur origine au centre de cette sphère.

Supposons, par exemple, que $\vec{V}_1$

soit vertical. $\vec{V}_2$ traverse la sphère au point M. Ce point peut être situé n'importe où avec la même probabilité. Quantitativement nous pouvons dire que la probabilité pour que le point M soit situé dans un petit élément de surface ds est égale à ds/S où S représente la surface totale de la sphère.

lité pour que le point M soit situé dans un petit élément de surface ds est égale à ds/S où S représente la surface totale de la sphère.

Par conséquent, la probabilité pour que φ soit compris entre φ et $\varphi + d\varphi$ est proportionnelle à la surface de la couronne ds' .

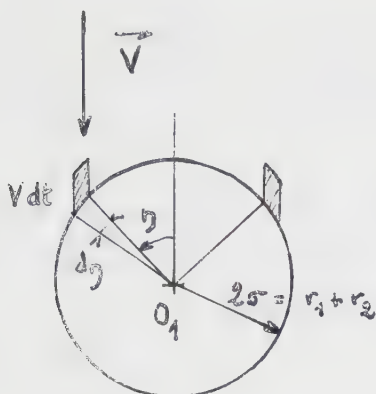
On en déduit :

$$P(\varphi) d\varphi = \frac{ds'}{S} = \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \quad (27)$$

$$G(\varphi) = \int_{-\pi}^{\varphi} P(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2}(1 - \cos \varphi) \quad (28)$$

b) Les angles caractéristiques de l'impact.

Dans un système de référence lié à la première molécule, la seconde molécule se meut à une vitesse $\vec{V} = \vec{V}_2 - \vec{V}_1$.



Soient O_1, r_1, O_2, r_2 les centres et les rayons des deux molécules.

Supposons que la collision ait lieu au cours d'un petit intervalle de temps dt .

La probabilité de trouver une valeur de η comprise entre η et

$\eta + d\eta$ est égale à la probabilité que O_2 soit situé dans le petit élément de volume dv délimité par les deux cylindres de rayons $(r_1 + r_2)\sin\eta$ et $(r_1 + r_2)\sin(\eta + d\eta)$ et de hauteur Vdt .

D'autre part l'hypothèse du chaos moléculaire permet d'assumer que cette probabilité est proportionnelle au volume dv .

$$P(\eta) d\eta = k dv = k V \sin\eta \cos\eta d\eta dt$$

$$0 \leq \eta \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{Pour des valeurs de } \eta \text{ supérieures à } \pi/2 \text{ il ne peut y avoir de collision.}$$

La condition de normalisation permettant d'exprimer la constante k , il vient :

$$\begin{aligned} P(\eta) d\eta &= 2 \sin\eta \cos\eta d\eta \\ G(\eta) &= \sin^2\eta \end{aligned} \tag{29}$$

Quant à θ , il est clair que toutes ses valeurs sont également probables, le phénomène de collision présentant une symétrie cylindrique autour de l'axe parallèle à $\vec{V}$ et passant par O_1 .

Si nous choisissons arbitrairement les déterminations de θ entre 0 et 2π , nous aurons :

$$\begin{aligned} P(\theta) d\theta &= \frac{d\theta}{2\pi} \\ G(\theta) &= \frac{\theta}{2\pi} \end{aligned} \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi \tag{30}$$

4 - Les probabilités conditionnelles de transition

A partir des équations (26), (27), (29) et (30) il est maintenant théoriquement possible de calculer les probabilités conditionnelles de transition $P(V_1, V_2, V_1')$

Ce calcul est très long et compliqué, aussi commencerons-nous par traiter le cas le plus simple où les deux molécules ont une masse identique.

Nous traiterons ensuite le cas général des masses différentes.

A) La collision de sphères de même masse

Dans ce cas l'équation (26) se simplifie et devient :

$$z^2 = x^2 \sin^2 \eta + y^2 \cos^2 \eta - 2xy \sin \eta \cos \eta \sin \theta \sin \varphi \quad (31)$$

où nous avons remplacé V_1, V_2, V_1' par x, y, z .

Nous voyons que dans l'expression (31) les variables aléatoires θ et φ n'apparaissent que par le produit $\sin \theta \sin \varphi$. Il paraît donc commode de rechercher d'abord la densité de probabilité de ce produit.

Posons

$$a = \sin \theta \sin \varphi \quad (32)$$

Nous pouvons aussi remarquer, d'après les équations (27) et (30) que $\sin \theta, \sin \varphi$, et par conséquent a sont positifs ou négatifs avec la même probabilité. Nous nous contenterons donc d'étudier la répartition des valeurs positives de a pour :

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} \quad (33)$$

Pour éviter toute confusion, nous noterons $\text{Prob}(a \leq a^0)$ la probabilité que $a > 0$ soit inférieur à $a^0 > 0$.

De même $\text{Prob}(a)$ désignera la probabilité que $a > 0$ soit compris entre a et $a+da$.

Des équations (29), (30), et (33) on déduit :

$$\text{Prob}(\theta) d\theta = 4 P(\theta) d\theta = \frac{2}{\pi} d\theta \quad (34)$$

$$\text{Prob}(\varphi) d\varphi = 2P(\varphi) d\varphi = \sin \varphi d\varphi \quad (35)$$

Posons $\sin \varphi = u$
 $\sin \theta = v$ $a = u.v.$

La répartition des valeurs de a est donnée par :

$$\text{Prob}(a < a^0) = \int_0^1 \text{Prob}(u) \cdot \text{Prob}(v < \frac{a}{u}) du \quad (36)$$

Or $\text{Prob}(u < u^0) = \text{Prob}(\varphi < \varphi^0) = 1 - \cos \varphi^0 = 1 - (1 - u^{02})^{1/2}$
 $\text{Prob}(u) du = u^0 (1 - u^{02})^{-1/2} du$

$$\begin{aligned} \text{Prob}(v < \frac{a}{u}) &= \text{Prob}(\theta < \text{Arcsin} \frac{a}{u}) = \frac{2}{\pi} \text{Arcsin} \frac{a}{u} \\ &= 1 \quad \begin{array}{l} \text{si } u > a \\ \text{si } u < a \end{array} \end{aligned}$$

D'où

$$\begin{aligned} \text{Prob}(a < a^0) &= \int_0^{a^0} u(1 - u^2)^{-1/2} du + \\ &\quad \int_{a^0}^1 u(1 - u^2)^{-1/2} \frac{2}{\pi} \text{Arcsin} \frac{a^0}{u} du \end{aligned}$$

Tous calculs faits, il vient :

$$\text{Prob}(a < a^0) = a^0 \quad (37)$$

Il s'ensuit que a est aquiprobable entre -1 et $+1$, et :

$$\begin{aligned} P(a) &= \frac{1}{2} \\ G(a) &= \frac{1}{2} (a+1) \end{aligned} \quad (38)$$

L'équation (31) ne contient plus maintenant que deux variables aléatoires indépendantes a et η dont nous connaissons les lois de répartition. Il est donc possible d'atteindre la loi de répartition de z .

$$z^2 = x^2 \sin^2 \eta + y^2 \cos^2 \eta - 2 a xy \sin \eta \cos \eta \quad (39)$$

De la même façon que pour a , nous avons :

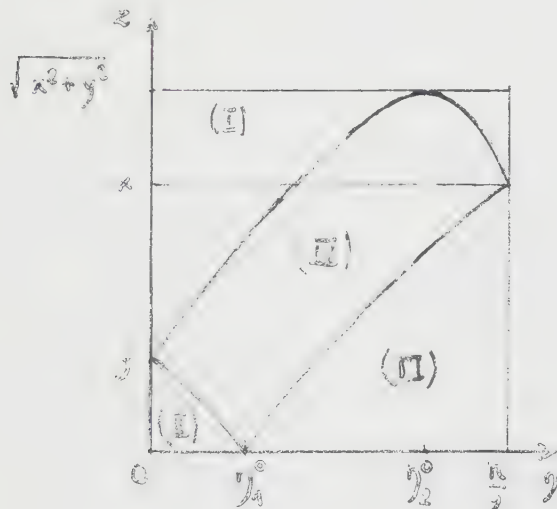
$$\text{Prob}(z > z^0) = \int_0^{\pi/2} \text{Prob}(\eta) \cdot \text{Prob}\left(a < \frac{x^2 \sin^2 \eta + y^2 \cos^2 \eta - z^0{}^2}{2xy \sin \eta \cos \eta}\right) d\eta$$

De (29) et (38), on tire :

$$\text{Prob}(\eta) d\eta = P(\eta) d\eta = 2 \sin \eta \cos \eta d\eta$$

$$\text{Prob}(a < A) = \begin{cases} 1 & \text{si } A \geq 1 \\ 0 & \text{si } A \leq -1 \\ \frac{1}{2}(A+1) & \text{si } -1 < A < +1 \end{cases} \quad (40)$$

Il est commode de représenter les courbes $A=1$ et $A=-1$ sur le même diagramme $(z^0; \eta)$



$$A=1 \text{ donne } z = y \cos \eta - x \sin \eta \quad (41)$$

$$A=-1 \text{ " } z = y \cos \eta + x \sin \eta \quad (42)$$

La courbe (41) présente un point anguleux pour la valeur :

$$\eta_1^0 = \text{Arctg } \frac{y}{x}, \quad z^0 = 0$$

La courbe (42) présente un maximum pour la valeur :

$$\eta_2^0 = \text{Arctg } \frac{x}{y}, \quad z^0 = (x^2 + y^2)^{1/2}$$

Nous sommes amenés à distinguer plusieurs cas :

a) $x \geq y$

La région (I) supérieure à la courbe (41) correspond à $A \leq -1$ donc, dans cette région $\text{Prob}(a < A) = 0$

Les régions (II) et (III) correspondent à $A \geq 1$ et $\text{Prob}(a < A) = 1$

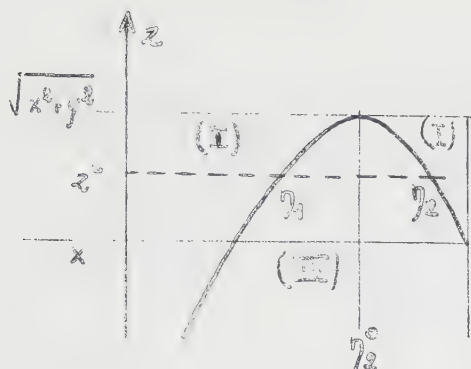
La région (IV) correspond à $-1 < A < 1$ et $\text{Prob}(a < A) = \frac{1}{2}(A+1)$

Nous pouvons maintenant calculer $\text{Prob}(z > z^0)$ suivant les valeurs de z^0 .

a1. $z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$

$$\text{Prob}(z > z^0) = 0 \quad (43)$$

a2. $x < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2}$



$$\text{Prob}(a < A) = 0 \quad \text{si } \eta < \eta_1 \\ \text{ou si } \eta > \eta_2$$

On en déduit :

$$\text{Prob}(z > z^0) = \int_{\eta_1}^{\eta_2} P(\eta) \frac{1}{2}(A+1) d\eta$$

Des relations (40), il vient en intégrant :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(z > z^0) &= \frac{1}{2xy} \frac{x^2 + y^2 - 2z^0{}^2}{2} (\eta_2 - \eta_1) \\ &+ \frac{y^2 - x^2}{4xy} (\sin \eta_2 \cos \eta_2 - \sin \eta_1 \cos \eta_1) \\ &+ \frac{1}{2} (\sin^2 \eta_2 - \sin^2 \eta_1) \end{aligned} \quad (44)$$

$$\text{Avec } \eta_1 = \text{Arcsin} \frac{xz^0 - y(x^2 + y^2 - z^0{}^2)^{1/2}}{x^2 + y^2} \quad (45)$$

$$\eta_2 = \text{Arcsin} \frac{xz^0 + y(x^2 + y^2 - z^0{}^2)^{1/2}}{x^2 + y^2} \quad (46)$$

Tous calculs faits, on trouve :

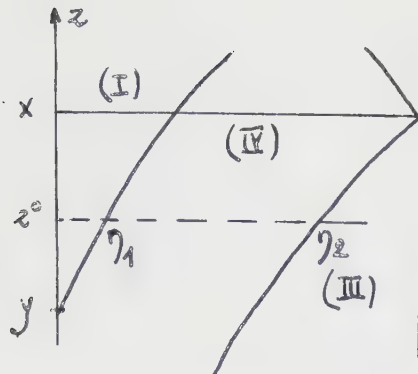
$$\begin{aligned} \text{Prob}(z > z^0) &= \frac{x^2 + y^2 - 2z^0{}^2}{2xy} \text{Arccos} \frac{z^0}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \\ &; + \frac{z^0}{2xy} (x^2 + y^2 - z^0{}^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (47)$$

En dérivant par rapport à z , on obtient en tenant compte du signe correct :

$$P(x, y; z) dz = \frac{2z}{xy} \text{Arccos} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} dz \quad (48)$$

a3. $y < z^0 < x$

$$\text{Prob}(a < A) \begin{cases} = 0 & \text{si } \eta < \eta_1 \\ = 1 & \text{si } \eta > \eta_2 \end{cases}$$



Il en résulte :

$$\text{Prob}(z > z^0) = \int_{\eta_1}^{\eta_2} P(\eta) \text{Prob}(a < A) d\eta + \int_{\eta_2}^{\frac{\pi}{2}} P(\eta) d\eta$$

A l'aide des relations (40) et en effectuant l'intégration, on a :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(z > z^0) = & \frac{x^2 + y^2 - 2z^0^2}{4xy} (\eta_2 - \eta_1) + \frac{y^2 - x^2}{4xy} (\sin \eta_2 \cos \eta_2 - \sin \eta_1 \cos \eta_1) \\ & + \frac{1}{2} (\cos^2 \eta_1 + \cos^2 \eta_2) \end{aligned} \quad (49)$$

η_1 est donné par l'expression (45)

η_2 est solution de l'équation $x \sin \eta - y \cos \eta = z^0$

$$\eta_2 = \text{Arcsin} \frac{xz^0 - (x^2 + y^2 - z^0^2)^{1/2} y}{x^2 + y^2} \quad (50)$$

Il vient alors :

$$\eta_2 - \eta_1 = 2 \text{Arcsin} \frac{y}{(x^2 + y^2)^{1/2}} = 2 \text{Arccos} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}}$$

On en déduit :

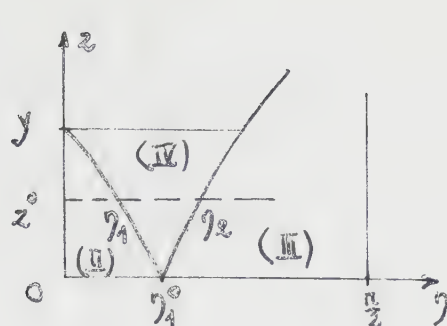
$$\text{Prob}(z > z^0) = \frac{(x^2 + y^2 - 2z^0^2)}{2xy} \text{Arccos} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} + \frac{1}{2} \quad (51)$$

Puis par dérivation :

$$P(x, y; z) dz = \frac{2z}{xy} \text{Arccos} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} dz \quad (52)$$

a3. $z^0 < y$

$$\text{Prob}(a < A) = \begin{cases} 1 & \text{si } \eta < \eta_1 \\ \text{ou si } \eta > \eta_2 \end{cases}$$



$$\text{Prob}(z > z^0) = \int_0^{\eta_1} P(\eta) d\eta + \int_{\eta_2}^{\eta_1} P(\eta) d\eta + \int_{\eta_1}^{\eta_2} P(\eta) \text{Prob}(a < A) d\eta$$

L'intégration de cette dernière équation conduit à :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(z > z^0) = & \frac{x^2 + y^2 - 2z^0{}^2}{4xy} (\eta_2 - \eta_1) + \frac{y^2 - x^2}{4xy} (\sin \eta_2 \cos \eta_2 - \sin \eta_1 \cos \eta_1) \\ & + \frac{1}{2} (\sin^2 \eta_1 - \sin^2 \eta_2) + \frac{\Phi}{2} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\text{Avec} \quad \eta_1 = \text{Arcsin} \frac{-z^0 x + y (x^2 + y^2 - z^0{}^2)^{1/2}}{x^2 + y^2} \quad (54)$$

η_2 est donné par la relation (50)

On en déduit :

$$\eta_2 - \eta_1 = 2 \text{Arcsin} \frac{z^0}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (55)$$

et enfin,

$$\begin{aligned} \text{Prob}(z > z^0) = & \frac{x^2 + y^2 - z^0{}^2}{2xy} \text{Arcsin} \frac{z^0}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \\ & - \frac{z^0}{2xy} (x^2 + y^2 - z^0{}^2)^{1/2} + 1 \end{aligned} \quad (56)$$

D'où, en dérivant par rapport à z^0 ,

$$P(x, y; z) dz = \frac{2z}{xy} \text{Arcsin} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} dz \quad (57)$$

b) $x < y$

Ce cas est très peu différent du précédent.

51). $z^0 = (x^2 + y^2)^{1/2}$

$$P(x, y; z) dz = 0 \quad (58)$$

$$b2. y = z^0 (x^2 + y^2)^{1/2}$$

Les calculs sont formellement identiques à ceux du paragraphe a3 et on retrouve l'expression (48)

$$P(x, y; z) dz = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (48)$$

$$b3. x = z^0 y$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Prob}(a \in A) &= 1 \quad \text{si} \\ &= 0 \quad \text{si} \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \operatorname{Prob}(z = z^0) &= P(\quad) d \\ &+ P(\quad) \operatorname{Prob}(a \in A) d \end{aligned}$$

est donné par (54)

est donné par (46)

$$\begin{aligned} \operatorname{Prob}(z = z^0) &= \frac{x^2 + y^2 - 2z^0{}^2}{4xy} (\quad - 1) \\ &+ \frac{z^0{}^2 - x^2}{4xy} (\sin \theta_2 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \cos \theta_1) \\ &+ \frac{1}{2} (\sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_1) \end{aligned} \quad (59)$$

Tous calculs faits, il vient :

$$\operatorname{Prob}(z = z^0) = \frac{x^2 + y^2 - z^0{}^2}{2xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} + \frac{1}{2} \quad (60)$$

$$P(x, y; z) dz = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (60)$$

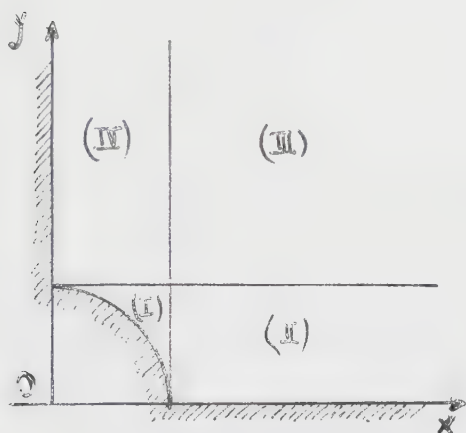
$$b4. z^0 = x$$

Les calculs sont identiques à ceux du paragraphe a4 et on retrouve (57)

$$P(x,y;z) dz = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}} dz \quad (57)$$

Récapitulation

En résumé, $P(x,y;z)$ se présente sous quatre formes analytiques différentes. Ces expressions correspondent à quatre régions du plan (x,y) situées dans le premier quadrant.



On vérifie de façon simple que la fonction $P(x,y;z)$ et ses dérivées partielles par rapport à x et y sont continues partout sauf sur les axes.

$$\text{Si } z > (x^2+y^2)^{1/2}$$

$$P(x,y;z) = 0$$

Les expressions de $P(x,y;z)$ sont respectivement dans chaque région :

$$\text{Région (I)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}}$$

$$\text{Région (II)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{x}{(x^2+y^2)^{1/2}} \quad (62)$$

$$\text{Région (III)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}}$$

$$\text{Région (IV)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2+y^2)^{1/2}}$$

B) La collision de sphères de masses différentes

Nous nous proposons d'exprimer dans ce cas général les probabilités conditionnelles de transition.

Considérons l'équation (26). Il est avantageux de poser:

$$c^2 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (63)$$

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \cos \varphi \cos^2 \eta + \sin \varphi \sin \theta \sin \eta \cos \eta$$

Posons de la même façon :

$$\begin{aligned} x^2 &= m_1 V_1^2 \\ y^2 &= m_2 V_2^2 \\ z^2 &= m_1 V_1^2 \end{aligned} \quad (64)$$

L'équation (26) devient :

$$z^2 = (1 - c^2 \cos^2 \eta) x^2 + c^2 \cos^2 \eta y^2 + 2c A xy \quad (65)$$

Supposons que η soit fixé. A est alors une fonction des deux variables aléatoires φ et θ .

Nous allons en déterminer la densité de probabilité $P(A) dA$ et la fonction de répartition $G(A)$

Posons :

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \cos^2 \eta \quad \text{et} \quad b = \sin \eta \cos \eta \quad (66)$$

On a $A = a \cos \varphi + b \sin \varphi \sin \theta$

b est toujours positif

Supposons par exemple que $m_2 > m_1$,
 a est toujours positif

Nous pouvons choisir les déterminations de θ entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$

$$\text{et} \quad \text{Prob}(\theta) d\theta = \frac{d\theta}{\pi} \quad ; \quad \text{Prob}(\theta < \theta^0) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2\theta^0}{\pi}\right)$$

D'autre part, $0 \leq \varphi \leq \pi$

$$\begin{aligned}\text{Prob}(\varphi) \, d\varphi &= \frac{1}{2} \sin \varphi \, d\varphi \\ \text{Prob}(\varphi < \varphi^0) &= \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi^0)\end{aligned}\quad (68)$$

On aura alors :

$$\text{Prob}(A < A^0) = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \text{Prob}(\theta) \, \text{Prob}(a \cos \varphi + b \sin \theta \sin \varphi < A^0) \, d\theta$$

Posons $t = \tan \frac{\varphi}{2}$ t est toujours positif

$$\text{Prob}(a \cos \varphi + b \sin \theta \sin \varphi < A^0) = \text{Prob}\left\{(A^0 + a) t^2 - 2b \sin \theta t + (A^0 - a) > 0\right\} \quad (69)$$

Nous allons diviser l'étude en plusieurs parties suivant les valeurs de A^0

$$\text{Si } -a < A^0 < +a$$

$$\text{L'équation } (A^0 + a) t^2 - 2b \sin \theta t + A^0 - a = 0 \quad (70)$$

n'admet qu'une seule racine positive $t = t_1$ avec

$$t_1 = \frac{b \sin \theta + (a^2 + b^2 \sin^2 \theta - A^0{}^2)^{1/2}}{A^0 + a} \quad (71)$$

De (69) et (71) on déduit :

$$\begin{aligned}\text{Prob}(a \cos \varphi + b \sin \theta \sin \varphi < A^0) &= \text{Prob}(t > t_1) \\ &= \text{Prob}(\varphi > \varphi_1)\end{aligned}$$

$$\text{Or } \text{Prob}(\varphi > \varphi_1) = \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi_1) = \frac{1}{1 + t_1^2} \quad (72)$$

Il vient, tous calculs faits :

$$\text{Prob}(A < A^0) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{A^0}{(a^2 + b^2)^{1/2}}\right) \quad (73)$$

$$\text{Si } A^0 > a$$

L'équation (70) admet alors deux racines réelles positives, à condition que :

$$\sin \theta \geq 0$$

$$\text{et } a^2 + b^2 \sin^2 \theta > A^0 \quad (74)$$

$$\text{Prob}(a \cos \varphi + b \sin \theta \sin \varphi < A^0) = \text{Prob}(t < t_1) + \text{Prob}(t > t_2) \quad (75)$$

Si l'une des conditions (74) n'est pas réalisée, alors

$$\text{Prob}(a \cos \varphi + b \sin \theta \sin \varphi < A^0) = 1 \quad (76)$$

$$\text{Or} \quad \text{Prob}(t < t_1) = 1 - \frac{1}{1+t_1^2} \quad (77)$$

$$\text{Prob}(t > t_2) = \frac{1}{1+t_2^2}$$

Finalement, il vient :

$$\text{Prob}(A < A^0) = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{\text{Arcsin} \frac{(A^0^2 - a^2)^{1/2}}{b}}^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) d\theta \quad (78)$$

$$\text{avec} \quad f(\theta) = \frac{b \sin \theta (a^2 + b^2 \sin^2 \theta - A^0^2)^{1/2}}{a^2 + b^2 \sin^2 \theta}$$

L'intégration de cette expression donne :

$$\text{Prob}(A < A^0) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{A^0}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \right) \quad (79)$$

On retrouve une expression identique à (73).

Si $A^0 \leq -a$

Les calculs sont semblables et mènent au même résultat.

$$\begin{aligned} \text{En résumé, si } A^0 > (a^2 + b^2)^{1/2}, & \quad \text{Prob}(A < A^0) = 1 \\ \text{si } A^0 < -(a^2 + b^2)^{1/2}, & \quad \text{Prob}(A < A^0) = 0 \\ \text{si } -(a^2 + b^2)^{1/2} \leq A^0 \leq (a^2 + b^2)^{1/2} & \quad (80) \end{aligned}$$

$$\text{Prob}(A < A^0) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{A^0}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \right)$$

Toutes les valeurs de la quantité A comprises entre $-(a^2 + b^2)^{1/2}$ et $+(a^2 + b^2)^{1/2}$ sont également probables.

Ce résultat extrêmement simple va nous permettre de poursuivre les calculs pour déterminer les probabilités conditionnelles de transition.

$$\text{Posons } A = h (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (81)$$

h est une variable aléatoire équiprobable entre -1 et $+1$.
Introduisons la variable u telle que

$$u = c \cos \eta \quad (82)$$

L'équation (82) avec (66) donne :

$$(a^2 + b^2)^{1/2} = (1 - u^2)^{1/2} \cos \eta \quad (83)$$

(65) prend la forme :

$$z^2 = (1 - u^2) x^2 + u^2 y^2 + 2h xy u (1 - u^2)^{1/2} \quad (84)$$

Il reste à évaluer la densité de probabilité de u .

$$\begin{aligned} \text{Prob}(u < u^0) &= \text{Prob}(\cos \eta < \cos \eta^0) \\ &= \text{Prob}(\eta > \eta^0) = 1 - \sin^2 \eta^0 = \cos^2 \eta^0 \\ &= \frac{u^2}{c^2} \end{aligned} \quad (85)$$

$$\text{D'où} \quad \text{Prob}(u) du = \frac{2}{c^2} u du \quad 0 < u < c \quad (86)$$

La fonction de répartition $G(z)$

$$\text{Prob}(z < z^0) = \int_0^c \text{Prob}(u) \text{Prob}\left(h < \frac{z^0^2 - (1 - u^2)x^2 - u^2 y^2}{2u(1 - u^2)^{1/2} xy}\right) du \quad (87)$$

De (80) et (81) on a :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(h < H) &= 1 \quad \text{si } H > 1 \\ &= 0 \quad \text{si } H < -1 \\ &= \frac{1}{2} (1 + H) \quad \text{si } -1 \leq H \leq +1 \end{aligned} \quad (88)$$

Nous représenterons sur le même diagramme (u, z) les courbes d'équations

$$H = -1 \quad \text{et} \quad H = 1$$

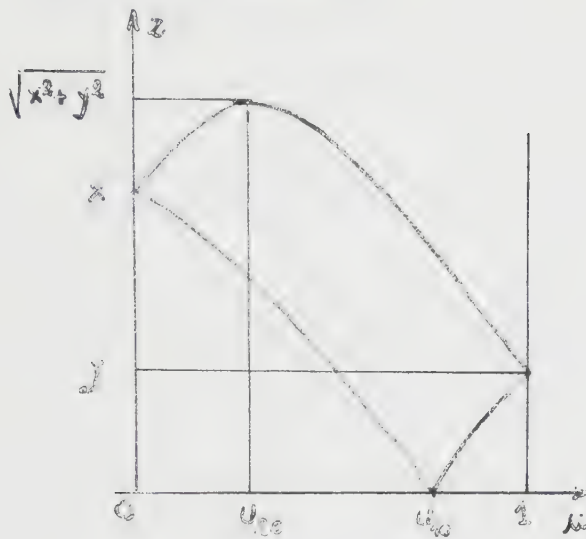
La courbe $H = -1$ a pour équation :

$$z = x(1 - u^2)^{1/2} - u y \quad (89)$$

et la courbe $H = +1$

$$z = x(1 - u^2)^{1/2} + u y \quad (90)$$

a) Cas où $x \geq y$



La courbe (89) présente un point anguleux pour

$$u = u_{10} = x \cdot (x^2 + y^2)^{-1/2}$$

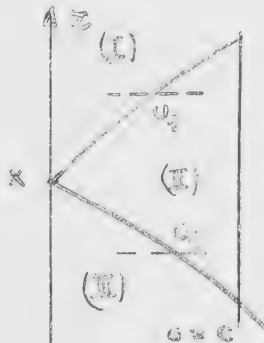
La courbe (90) présente un maximum pour

$$u = u_{20} = y \cdot (x^2 + y^2)^{-1/2}$$

Nous sommes amenés à distinguer plusieurs possibilités selon la position relative de c par rapport à u_{10} et u_{20} .

a1. $c \leq u_{20}$

Dans ce cas, on a $y > x \cdot c(1-c^2)^{-1/2}$ et on obtient le diagramme ci-dessous :



La région (I) correspond à $H > 1$

$$\text{et } \text{Prob}(h \leq H) = 1$$

La région (II) correspond à $-1 \leq H \leq 1$

$$\text{Prob}(h \leq H) = \frac{1}{2}(1 + H)$$

La région (III) correspond à $H < -1$

$$\text{Prob}(h \leq H) = 0$$

a11. Si $z^0 > x(1-c^2)^{1/2}$

$$\text{Prob}(z \leq z^0) = 1 \quad (91)$$

a22 Si $x \leq z^0 \leq x(1-c^2)^{1/2}$

$$\text{Prob}(z \leq z^0) = \int_0^{u_1} \text{Prob}(u) du + \int_{u_1}^c \text{Prob}(u) \text{Prob}(h \leq H) du$$

Avec u_1 tel que $z^0 = x(1-u_1^2)^{1/2} + yu_1$

Soit encore :

$$u_1 = \frac{uz - x(x^2 + y^2 - z^0^2)^{1/2}}{x^2 + y^2} \quad (92)$$

Les calculs sont relativement compliqués, mais il suffit de calculer une fois pour toutes l'intégrale :

$$\begin{aligned} I &= \int \text{Prob}(u) \text{Prob}(h \leq H) \, du \\ &= \int \frac{2u}{c^2} \frac{1}{2} \left\{ \frac{z^0^2 - (x(1-u^2)^{1/2} - yu)^2}{2u(1-u^2)^{1/2} \cdot xy} \right\} du \end{aligned} \quad (93)$$

Après intégration on a :

$$I = \frac{1}{2c^2} \frac{(2z^0^2 - x^2 - y^2)}{xy} \text{Arcsin } u + \frac{y^2 - x^2}{4c^2 xy} u(1-u^2)^{1/2} + \frac{u^2}{2c^2} \quad (94)$$

De (86) il vient :

$$\text{Prob}(z \leq z^0) = \frac{u_1^2}{c^2} + (I)_{u_1}^c \quad (95)$$

Puis à l'aide de (92) et (94) :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(z \leq z^0) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2c^2} \left(\frac{yz^0 - xW}{E} \right)^2 + \frac{2z^0^2 - E}{4c^2 xy} (\text{Arcsin } c \\ &\quad - \text{Arcsin } \frac{yz^0 - xW}{E}) + \frac{y^2 - x^2}{4c^2 xy} c (1-c^2)^{1/2} \\ &\quad - \frac{y^2 - x^2}{4c^2 xy} \cdot (yz^0 - xW)(xz^0 + yW) \cdot \frac{1}{E^2} \end{aligned} \quad (96)$$

où nous avons posé $W = (x^2 + y^2 - z^0^2)^{1/2}$

et $E = x^2 + y^2$

Enfin, par dérivation par rapport à z^0 , on obtient

$$P(x, y; z) = \frac{z}{c^2 xy} (\text{Arcsin } c - \text{Arcsin } \frac{yz - xW}{E}) \quad (97)$$

Ou encore en transformant le deuxième Arcsinus :

$$P(x, y; z) = \frac{z}{c^2 xy} \left(\text{Arcsin } c - \text{Arcsin } \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} + \text{Arcsin } \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \right) \quad (98)$$

a13. Si $x(1-c^2)^{1/2} - cy < z^0 < x$

$$\text{Prob}(z < z^0) = (I)_{u_1}^c \quad (99)$$

où u_1 est tel que $z^0 = x(1-u_1^2)^{1/2} - yu_1$

$$u_1 = \frac{-yz^0 + xW}{E} \quad (100)$$

On en déduit par un calcul similaire à celui du paragraphe précédent :

$$P(x, y; z) = \frac{z}{c^2 xy} \left(\text{Arcsin } c + \text{Arcsin } \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \right)$$

a14. Si $z^0 < x(1-c^2)^{1/2} - cy$

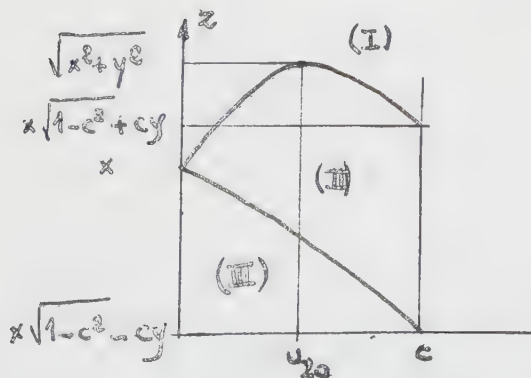
$$\text{Prob}(z < z^0) = 0 \quad (102)$$

a2. $u_{20} < c < u_{10}$

Ce cas correspond à $y < c(1-c^2)^{-1/2}x$

et $y < (1-c^2)^{1/2}c^{-1}x$

Nous devons encore distinguer deux cas selon les valeurs de c .



$$a21. \quad x < x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

ou

$$y > x \frac{1 - (1-c^2)^{1/2}}{c}$$

On obtient le diagramme ci-contre :

$$a211. \quad \text{Si } z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 1 \quad (103)$$

$$a212. \quad \text{Si } x(1-c^2)^{1/2} + cy < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = \frac{u_1^2}{c^2} + (I) \frac{u_2^2}{u_1} \quad (104)$$

$$\text{avec } u_1 = \frac{yz^0 - xw}{E} \quad \text{et} \quad u_2 = \frac{yz^0 + xw}{E} \quad (105)$$

On en déduit :

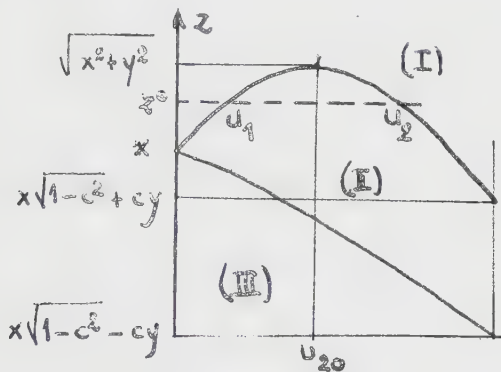
$$P(x, y; z) = \frac{2z}{c^2 xy} \text{Arccos} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (106)$$

$$a213. \quad \text{Si } x < z^0 < x(1-c^2)^{1/2} + cy \quad (\text{cf } a12)$$

$$a214. \quad \text{Si } x(1-c^2)^{1/2} - cy < z^0 < x \quad (\text{cf } a13)$$

$$a215. \quad \text{Si } z^0 < x(1-c^2)^{1/2} - cy$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 0 \quad (107)$$



$$a22. \quad x > x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

ou :

$$y < x \frac{1 - (1-c^2)^{1/2}}{c}$$

On obtient le diagramme ci-contre.

$$a221. \quad \text{Si } z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 1 \quad (108)$$

$$a222. \quad \text{Si } x < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2} \quad (\text{cf } a212)$$

$$a223. \quad \text{Si } x(1-c^2)^{1/2} + cy < z^0 < x$$

$$\text{On a } \text{Prob}(z < z^0) = (I) \frac{u_2^2}{u_1} \quad (109)$$

$$\text{avec } u_1 = \frac{-yz^0 + xw}{E} \quad \text{et} \quad u_2 = \frac{yz^0 + xw}{E} \quad (110)$$

Ce qui donne :

$$P(x, y; z) = \frac{2z}{c^2 xy} \text{Arcsin} \frac{y}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (111)$$

$$a224. \quad \text{Si } x(1-c^2)^{1/2} - cy < z^0 < x(1-c^2)^{1/2} + cy \quad (\text{cf } a13)$$

$$a225. \text{ Si } z^0 \leq x(1-c^2)^{1/2} - cy$$

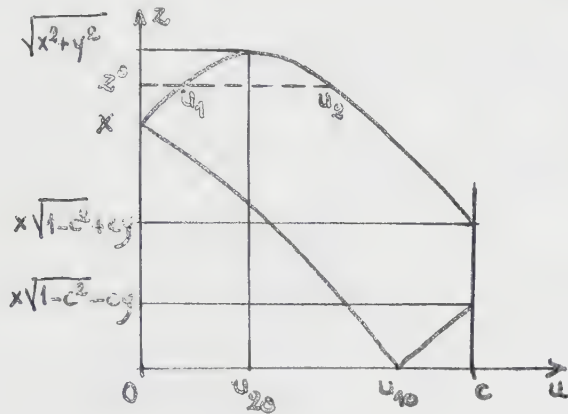
$$\text{Prob}(z \leq z^0) = 0$$

(112)

$$a3. \quad c \geq u_{10}$$

$$\text{Ce cas correspond à } y > x \frac{(1-c^2)^{1/2}}{c}$$

Cette fois encore, le diagramme présente deux formes possibles



$$a31. \quad x(1-c^2)^{1/2} + cy \leq x$$

ou :

$$y \leq x \frac{1-(1-c^2)^{1/2}}{c}$$

$$a311. \text{ Si } z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\text{Prob}(z \leq z^0) = 1 \quad (113)$$

$$a312. \text{ Si } x \leq z^0 \leq (x^2 + y^2)^{1/2} \text{ (cf a212)}$$

$$a313. \text{ Si } x(1-c^2)^{1/2} + cy \leq z^0 \leq x \quad (\text{cf a213})$$

$$a314. \text{ Si } -x(1-c^2)^{1/2} + cy \leq z^0 \leq x(1-c^2)^{1/2} + cy \quad (\text{cf 13})$$

$$a315. \text{ Si } z^0 \leq -x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

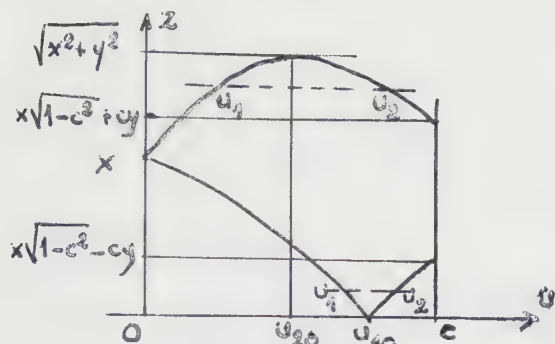
Alors on a :

$$\text{Prob}(z \leq z^0) = (I)_{u_1}^{u_2} \quad (114)$$

$$\text{avec } u_1 = \frac{-yz^0 + xW}{E} \quad \text{et} \quad u_2 = \frac{yz^0 + xW}{E} \quad (115)$$

Il vient :

$$P(x, y; z) = \frac{2z}{c^2 xy} \text{Arcsin} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (116)$$



$$a32. \quad x(1-c^2)^{1/2} + cy > x$$

$$a321. \quad \text{Si } z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 1 \quad (117)$$

$$a322. \quad \text{Si } x(1-c^2)^{1/2} + cy < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2}$$

(cf a212)

$$a323. \quad \text{Si } x < z^0 < x(1-c^2)^{1/2} + cy \quad (\text{cf a12})$$

$$a324. \quad \text{Si } -x(1-c^2)^{1/2} + cy < z^0 < x \quad (\text{cf a13})$$

$$a325. \quad \text{Si } z^0 < (x(1-c^2)^{1/2} + cy) \quad (\text{cf a315})$$

b) Cas où $x < y$

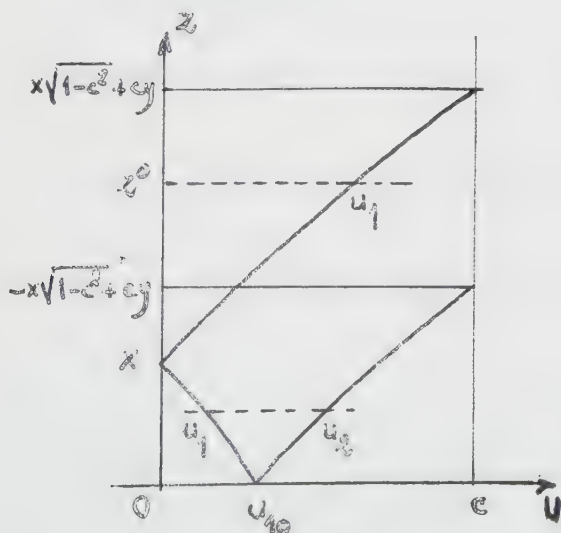
Dans ce cas on a $u_{10} < u_{20}$. Cependant, tous les divers diagrammes que nous obtenons sont identiques aux précédents sauf pour :

$$u_{10} < c < u_{20} \quad \text{et} \quad -x(1-c^2)^{1/2} + cy > x$$

ou $y > x \frac{1+(1-c^2)^{1/2}}{c}$

$$b1. \quad \text{Si } z^0 > x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 1 \quad (118)$$



$$b2. \quad \text{Si } -x(1-c^2)^{1/2} + cy < z^0$$

$$\text{et } z^0 < x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

$$(\text{cf a12})$$

$$b3. \quad \text{Si } x < z^0 < -x(1-c^2)^{1/2} + cy$$

On a alors :

$$\text{Prob}(z < z^0) = \frac{u_1^2}{2c^2} + (I)u_1^2 \quad (119)$$

$$\text{avec } u_1 = \frac{yz^0 - xW}{E}$$

$$\text{et } u_2 = \frac{yz^0 + xW}{E} \quad (120)$$

De (119) et (120), il vient :

$$P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2 xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (121)$$

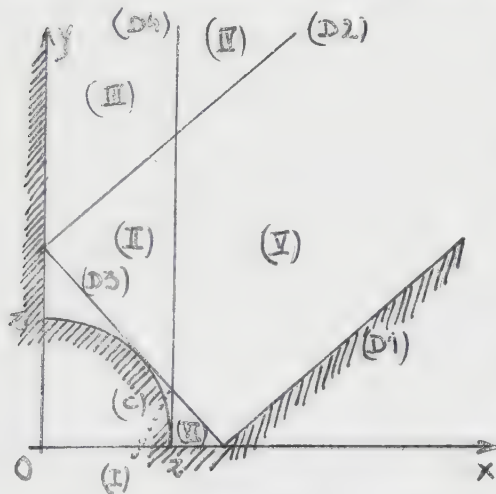
Récapitulation

La densité de probabilité $P(x,y;z)$ présente cette fois six expressions analytiques différentes selon les valeurs respectives de x, y et z .

On vérifie facilement que la fonction $P(x,y;z)$ et sa dérivée partielle par rapport à z sont continues pour toutes les valeurs de x, y, z positives.

Les résultats peuvent se représenter dans le plan (x,y) en supposant z donné,

D'autre part si on fait $c=1$ on retrouve les résultats relatifs aux sphères de masses identiques.



Le plan (x,y) est découpé en six régions par les courbes :

$$(C) \quad x^2 + y^2 = z^2$$

$$(D1) \quad y = \frac{x(1-c^2)^{1/2} - z}{c}$$

$$(D2) \quad y = \frac{x(1-c^2)^{1/2} + z}{c}$$

$$(D3) \quad y = \frac{-x(1-c^2)^{1/2} + z}{c}$$

$$(D4) \quad x = z$$

Les expressions correspondant aux différentes régions sont respectivement :

$$(I) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2 xy} \operatorname{Arccos} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}}$$

$$(II) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2 xy} \left(\operatorname{Arcsin} c + \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} - \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \right)$$

$$(III) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2 xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (122)$$

$$(IV) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2_{xy}} \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}}$$

$$(V) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2_{xy}} \left(\operatorname{Arcsin} c + \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}} \right. \\ \left. - \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2+y^2)^{1/2}} \right)$$

$$(VI) \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{c^2_{xy}} \operatorname{Arcsin} \frac{y}{(x^2+y^2)^{1/2}}$$

Chapitre III

Le gaz de sphères en rotation

Nous restons toujours dans le cadre de la mécanique classique et envisageons maintenant le cas où le gaz possède des degrés de liberté de rotation.

Les molécules seront assimilées à des sphères rugueuses dont l'énergie de rotation est convertible en énergie de rotation au cours des interactions. Ce modèle a déjà été mentionné par Bryan*.

I.) - Etude mécanique de la collision

Considérons deux sphères numérotées 1 et 2, animées respectivement des vitesses de translation $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ et des vitesses de rotation $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$.

Soit $\vec{u}$ le vecteur unitaire porté par la droite des centres O_1O_2 au moment de la collision, et M le point d'impact.

Soient $\vec{V}_1'$, $\vec{V}_2'$, $\vec{\Omega}_1'$, $\vec{\Omega}_2'$ les vitesses de translation et de rotation après la collision.

Appelons $\vec{A}$ la percussion reçue par la sphère 1 de la part de la sphère 2, et I le moment d'inertie d'une sphère par rapport à un de ses diamètres.

Les équations de la mécanique exprimant la conservation du moment cinétique total s'écrivent :

$$\begin{aligned} I(\vec{\Omega}_1' - \vec{\Omega}_1) &= \vec{O_1M} \wedge \vec{A} \\ I(\vec{\Omega}_2' - \vec{\Omega}_2) &= \vec{O_2M} \wedge -\vec{A} \end{aligned} \quad (123)$$

Seule la composante de $\vec{A}$, dans un plan normal au vecteur $\vec{u}$, intervient dans la modification des vitesses de rotation. Soit $\vec{A}_t$ cette composante qui est tangente aux sphères.

* Bryan : Brit. Assoc. Reports, 83 (1894)
cf. aussi :

Pidduck : Proc. Roy. Soc., AIOI, IOI, (1922) qui a étendu au modèle de Bryan les méthodes de Chapman et Enskog.

Nous supposons maintenant que les probabilités conditionnelles de transition $P(x, y; z)$, où x, y et z désignent respectivement les modules des vecteurs $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$, et $\vec{\Omega}'_1$, sont indépendantes des vitesses de translation $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$.

En fait, cette hypothèse n'est qu'une forme particulière de l'hypothèse du chaos moléculaire. Nous admettons simplement qu'il n'y a pas de corrélation entre les vitesses de translation et les vitesses de rotation.

Il en résulte que l'équation de conservation de l'énergie est valable pour chaque type de mouvement.

$$V_1'^2 + V_2'^2 = V_1^2 + V_2^2 \quad (124)$$

$$z^2 + z'^2 = x^2 + y^2 \text{ où } z' \text{ désigne le module de } \vec{\Omega}'_2$$

En affectant les indices t et n respectivement aux composantes des vecteurs selon $\vec{u}$ et dans un plan normal à $\vec{u}$, nous obtenons les relations :

$$\vec{\Omega}_{1t} = \vec{\Omega}_{1t} \quad \text{et} \quad \vec{\Omega}'_{2t} = \vec{\Omega}_{2t} \quad (125)$$

avec $z^2 = z_t^2 + z_n^2$ et $z'^2 = z_t'^2 + z_n'^2$ etc...

Il reste les équations :

$$\vec{\Omega}_{1n} - \vec{\Omega}_{1n} = \vec{\Omega}'_{2n} - \vec{\Omega}_{2n} \quad (126)$$

$$z_n'^2 + z_n'^2 = x_n^2 + y_n^2$$

Nous dirons que le choc est parfaitement élastique si les composantes des vitesses de rotation, selon le plan tangent aux sphères s'échangent en module.

$$\vec{\Omega}'_{1n} = -\vec{\Omega}_{2n} \quad \text{et} \quad \vec{\Omega}'_{2n} = -\vec{\Omega}_{1n} \quad (127)$$

Il en résulte les équations donnant $\vec{\Omega}'_1$ et $\vec{\Omega}'_2$

$$\vec{\Omega}'_1 = \vec{\Omega}_{1t} - \vec{\Omega}_{2n}$$

$$\vec{\Omega}'_2 = \vec{\Omega}_{2t} - \vec{\Omega}_{1n}$$

ou encore :

$$\begin{aligned}\vec{\Omega}_1 &= -\vec{\Omega}_2 + \{ (\vec{\Omega}_1 + \vec{\Omega}_2) \cdot \vec{u} \} \vec{u} \\ \vec{\Omega}_2 &= -\vec{\Omega}_1 + \{ (\vec{\Omega}_1 + \vec{\Omega}_2) \cdot \vec{u} \} \vec{u}\end{aligned}\quad (128)$$

Définissons un trièdre de référence Oxyz dont les axes sont respectivement :

Ox perpendiculaire à $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$

Oy parallèle à $\vec{\Omega}_2 - \vec{\Omega}_1$

Oz tel que Oxyz forme un trièdre rectangle direct.

Soient η l'angle que fait Oz avec $\vec{u}$

θ l'angle que fait Ox avec la projection de $\vec{u}$ sur le plan xOy

Les composantes des vecteurs $\vec{u}$, $\vec{\Omega}_1$, $\vec{\Omega}_2$, $\vec{\Omega}_1$ sont dans ce repère :

$$\vec{u} \begin{vmatrix} \sin \eta \cos \theta \\ \sin \eta \sin \theta \\ \cos \eta \end{vmatrix} \quad \vec{\Omega}_1 \begin{vmatrix} 0 \\ a \\ b \end{vmatrix} \quad \vec{\Omega}_2 \begin{vmatrix} 0 \\ a \\ c \end{vmatrix}$$

$$\text{D'où } \vec{\Omega}_1 \begin{vmatrix} [2a \sin \eta \sin \theta + (b+c) \cos \eta] \sin \eta \cos \theta \\ -a + [2a \sin \eta \sin \theta + (b+c) \cos \eta] \sin \eta \sin \theta \\ -c [2a \sin \eta \sin \theta + (b+c) \cos \eta] \cos \eta \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}\text{et } z^2 &= a^2 + c^2 + (b^2 - c^2) \cos^2 \eta + 2a(b-c) \sin \eta \cos \eta \sin \theta \\ z^2 &= x^2 \cos^2 \eta + y^2 \sin^2 \eta - 2xy \sin \eta \cos \eta \sin \varphi \sin \theta \quad (129)\end{aligned}$$

φ désigne l'angle des vecteurs $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$ tel que :

$$|\vec{\Omega}_1 \wedge \vec{\Omega}_2| = |a(c-b)| = xy \sin \varphi$$

2) Les paramètres aléatoires

Ayant assumé qu'il n'y avait pas de corrélation entre les mouvements de rotation et de translation, il n'est pas possible d'affirmer qu'un point d'impact est, à priori, plus ou moins probable qu'un autre si l'on ignore les vitesses de translation des sphères.

Nous supposons donc que tous les points de la sphère peuvent être un point d'impact avec une égale probabilité.

D'autre part, nous ferons l'hypothèse que les vecteurs $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$ ont des directions quelconques, toutes également probables. Cette hypothèse n'est que la transcription au mouvement de rotation de l'hypothèse d'isotropie du mouvement de translation.

La densité de probabilité de η qui est l'angle de deux vecteurs dont les directions sont toutes également probables est donc égale à :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\eta) \, d\eta &= \frac{1}{2} \sin \eta \, d\eta \\ \text{et} \quad \text{Prob}(\eta < \eta^0) &= \frac{1}{2} (1 - \cos \eta^0) \quad \text{avec } 0 \leq \eta \leq \pi \end{aligned} \quad (130)$$

φ représente aussi l'angle de deux directions également probables et :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\varphi) \, d\varphi &= \frac{1}{2} \sin \varphi \, d\varphi \\ \text{Prob}(\varphi < \varphi^0) &= \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi^0) \quad \text{avec } 0 \leq \varphi \leq \pi \end{aligned} \quad (131)$$

Par contre, toutes les valeurs de θ sont équiprobables. Seul $\sin \theta$ intervient dans la relation (129), aussi peut-on restreindre l'intervalle de variation à $(-\frac{\pi}{2}, +\frac{\pi}{2})$

$$\begin{aligned} \text{Et} \quad \text{Prob}(\theta) \, d\theta &= \frac{d\theta}{-\pi} \\ \text{Prob}(\theta < \theta^0) &= \frac{1}{\pi} \left(\theta^0 + \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad (132)$$

3) La densité de probabilité de z

L'équation donnant z est l'équation (129) où interviennent les trois variables aléatoires η, θ, φ .

Nous avons démontré précédemment (cf chapitre II) que la quantité $\sin \varphi \sin \theta$ prenait des valeurs entre -1 et +1 toutes également probables.

$$\text{Posons } a = \sin \varphi \sin \theta \quad -1 \leq a \leq +1$$

a est donc tel que :

$$\begin{aligned} \text{Prob}(a) \, da &= \frac{1}{2} \, da \\ \text{Prob}(a < a^0) &= \frac{1}{2} (1 + a^0) \end{aligned} \quad (133)$$

L'équation (129) ne contient que deux variables aléatoires.

$$z^2 = x^2 \cos^2 \eta + y^2 \sin^2 \eta - 2axy \sin \eta \cos \eta \quad (134)$$

Posons
$$A = \frac{z^2 - x^2 \cos^2 \eta - y^2 \sin^2 \eta}{2xy \sin \eta \cos \eta}$$

On peut réduire l'intervalle de variation de η à $(0, \pi/2)$ car la densité de probabilité de η est une fonction paire et prend des valeurs positives ou négatives avec une égale probabilité.

$$\text{Prob}(z < z^0) = \int_0^{\pi/2} \text{Prob}(\eta) \text{Prob}(a < A) d\eta \quad (135)$$

Si $A \geq 1$ $\text{Prob}(a < A) = 1$

$$-1 < A < +1 \quad \text{Prob}(a < A) = \frac{1}{2} (1 + A) \quad (136)$$

$$A \leq -1 \quad \text{Prob}(a < A) = 0$$

Nous représenterons sur le même diagramme les courbes $A=1$ et $A=-1$ avec η en abscisse et z en ordonnée

Les équations de ces deux courbes sont :

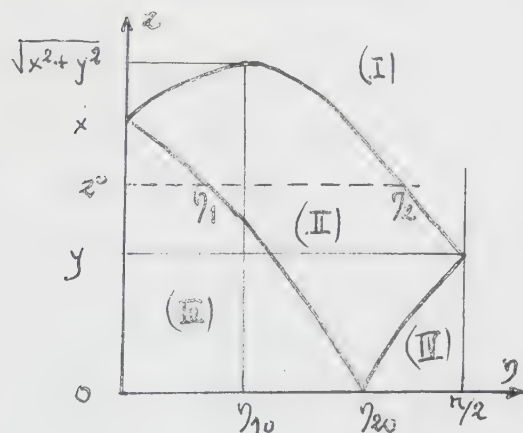
$$A=1 \quad z = x \cos \eta + y \sin \eta$$

$$A=-1 \quad z = \{x \cos \eta - y \sin \eta\}$$

La première courbe présente un maximum pour $\text{tg} \eta = \frac{y}{x}$, tandis que la seconde présente un point anguleux pour $\text{tg} \eta = \frac{x}{y}$

Nous sommes amenés à distinguer plusieurs cas :

a) Cas où $x > y$



Ce cas correspond au diagramme ci-contre .

La région (I) correspond à $A > 1$
 (II) $-1 < A < 1$
 (III) $A < -1$

a1. $z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 0 \quad (137)$$

a2. $x < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2}$

On a alors :

$$\text{Prob}(z < z^0) = \int_0^{\eta_1} \text{Prob}(\eta) d\eta + \int_{\eta_1}^{\eta_2} \text{Prob}(\eta) \text{Prob}(a < A) d\eta \quad (138)$$

Posons

$$I = \int \text{Prob}(\eta) \text{Prob}(a < A) d\eta \quad (139)$$

et calculons cette intégrale une fois pour toutes.

En posant $t = \text{tg } \frac{\eta}{2}$, $t_1 = \text{tg } \frac{\eta_1}{2}$ et $t_2 = \text{tg } \frac{\eta_2}{2}$, il vient :

$$I = \frac{z^2 - y^2}{4xy} \text{Log} \frac{1+t}{1-t} - \frac{x^2 - y^2}{4xy} \frac{2t}{1+t^2} - \frac{1}{2} \frac{1-t^2}{1+t^2} \quad (140)$$

L'équation (138) donne après calcul :

$$\text{Prob}(z < z^0) = \frac{2t_1^2}{1+t_1^2} + \frac{1-t_2^2}{1+t_2^2} + (I) \frac{t_2}{t_1} \quad (141)$$

t_1 et t_2 sont racines de l'équation :

$$(z^0 + x) t^2 - 2y t + z^0 - x = 0 \quad (142)$$

Posons $W = (x^2 + y^2 - z^0^2)^{1/2}$

Il vient :

$$t_1 = \frac{y-W}{x+z^0} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{y+W}{x+z^0} \quad (143)$$

De (141) et (143), on tire après dérivation :

$$P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \text{Log} \frac{x + (x^2 + y^2 - z^2)^{1/2}}{x - (x^2 + y^2 - z^2)^{1/2}} \quad (144)$$

a3. Si $y < z^0 < x$

$$\text{Prob}(z < z^0) = (I) \frac{t_2}{t_1} + \frac{1-t_2^2}{1+t_2^2} \quad (145)$$

$$\text{Avec } t_1 = \frac{-y+W}{x+z^0} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{y+W}{x+z^0} \quad (146)$$

On en déduit :

$$P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \text{Log} \frac{z+y}{z-y} \quad (147)$$

a4. Si $z^0 < y$

$$\text{Prob}(z < z^0) = (I) \frac{t_2}{t_1} \quad (148)$$

$$\text{Avec } t_1 = \frac{-y+W}{x+z^0} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{y-W}{-x+z^0} \quad (149)$$

On en déduit :

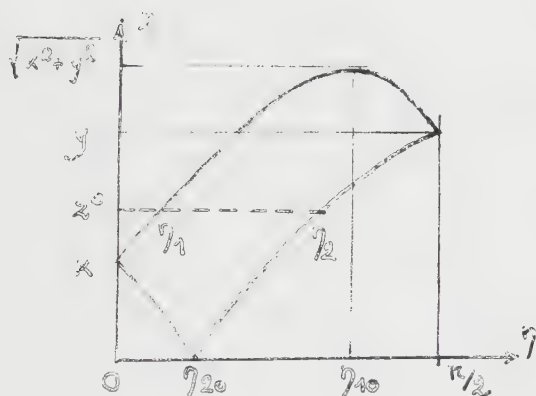
$$P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \text{Log} \frac{y+z}{y-z} \quad (150)$$

b) Cas où $x < y$

b1. Si $z^0 > (x^2 + y^2)^{1/2}$

$$\text{Prob}(z < z^0) = 1 \quad (151)$$

b2. Si $y < z^0 < (x^2 + y^2)^{1/2}$
(cf a2)



b3. Si $x < z^0 < y$

$$\text{Prob}(z < z^0) = \frac{2t_1^2}{1+t_1^2} + (I)_{t_1}^{t_2} \quad (152)$$

$$\text{Avec } t_1 = \frac{y-W}{x+z^0} \quad (153)$$

$$t_2 = \frac{y-W}{z^0-x}$$

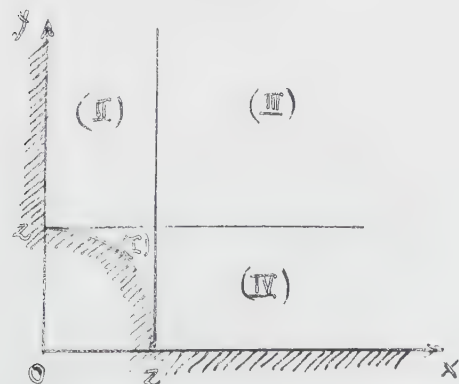
Finalement, on trouve :

$$P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \text{Log} \frac{x + (x^2 + y^2 - z^2)^{1/2}}{-x + (x^2 + y^2 - z^2)^{1/2}} \quad (154)$$

c) Récapitulation

Nous rassemblerons les résultats sur le diagramme (x,y) où z est donné.

Les régions hachurées correspondent à $P(x,y;z) = 0$



On obtient ainsi quatre expressions analytiques différentes correspondant aux quatre régions indiquées.

On remarque que la fonction P n'est pas continue pour $x = z$; mais qu'elle vérifie bien la condition de normalisation :

$$\int_0^{z^0} P(x,y;z) dz = 1$$

$$\text{Région (I)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Log} \frac{x+(x^2+y^2-z^2)^{1/2}}{x-(x^2+y^2-z^2)^{1/2}}$$

$$\text{Région (II)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Log} \frac{x+(x^2+y^2-z^2)^{1/2}}{-x+(x^2+y^2-z^2)^{1/2}}$$

$$\text{Région (III)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Log} \frac{y+z}{y-z} \quad (155)$$

$$\text{Région (IV)} \quad P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Log} \frac{z+y}{z-y}$$

Chapitre IV

Les relations avec la théorie classique

I - Les probabilités conditionnelles de transition et le principe de microréversibilité

On peut se demander si les probabilités que nous venons de calculer sont en accord avec les principes de la mécanique statistique. Elles ont été déduites directement des équations de la mécanique et des conséquences probabilistes de l'hypothèse du chaos moléculaire.

Il reste à vérifier, en particulier, que ces résultats sont bien compatibles avec le principe de microréversibilité, car rien à priori ne permet de le supposer.

A cet effet, revenons à l'espace des vitesses, à six dimensions où l'état d'un couple de molécules se représente par un point M. Au cours d'une collision entre ces deux molécules, le point M fait un saut en M'.

M et M' sont situés sur la même hypersurface d'énergie constante.

Découpons cette hypersurface de l'espace des vitesses en petites cellules a_{ij} choisies de la façon suivante :

La cellule a_{ij} contient tous les points représentatifs des couples dont la première molécule a une vitesse de module compris entre V_i et $V_i + dV_i$, et dont la seconde a une vitesse de module compris entre V_j et $V_j + dV_j$.

Soit E l'énergie totale du couple. Les quantités V_i , V_j , dV_i et dV_j ne sont pas quelconques. Elles sont reliées par la relation :

$$m_1 V_i^2 + m_2 V_j^2 = 2E \quad \text{où } m_1 \text{ et } m_2 \text{ désignent les masses de chacune des molécules. (156)}$$

En différenciant on obtient la seconde relation :

$$m_1 V_i dV_i + m_2 V_j dV_j = 0 \quad (157)$$

La probabilité conditionnelle de transition $P(V_i, V_j; V_k) dV_k$ exprime donc la probabilité pour que, au cours d'une collision, les deux molécules de la cellule a_{ij} soient transférées dans la cellule a_{kl} telle que :

$$m_1 V_k^2 + m_2 V_i^2 = 2E \quad (158)$$

Le principe de microréversibilité s'exprime simplement en écrivant que

$$P(V_i, V_j; V_k) dV_k = P(V_k, V_l; V_i) dV_i \quad (159)$$

$$\text{avec } a_{ij} = a_{kl} \quad (160)$$

Cette dernière relation exprime le théorème de Liouville.

Dans les trois cas traités, les probabilités conditionnelles de transition vérifient la condition (159) et, en conséquence, sont bien compatibles avec le principe de microréversibilité.

A titre d'exemple, nous allons le vérifier pour le modèle des sphères de mêmes masses animées d'un mouvement de translation.

De (11, p.42) on tire, en remarquant que $z = \frac{1}{2} mV^2$

$$a_{ij} = 8\pi^2 r^5 \left(\frac{mV_j^2}{2E}\right)^{1/2} \left(\frac{mV_i^2}{2E}\right)^{1/2} d\frac{mV_j^2}{2E} \quad (161)$$

$$\text{où } r = \frac{2E}{m}$$

$$\text{Soit : } a_{ij} = k_0 V_i^2 V_j^2 dV_i \quad (162)$$

De même, on a :

$$a_{kl} = k_0 V_k^2 V_l^2 dV_k$$

La relation (160) s'écrit :

$$V_i^2 V_j^2 dV_i = V_k^2 V_l^2 dV_k \quad (163)$$

Posons : $x = V_i, y = V_j, z = V_k, e = (x^2 + y^2)^{1/2}$

Supposons par exemple que $x \leq y$

Des équations (62; p. 56), il vient :

$$\begin{aligned} \text{Si } y \leq z \leq e \quad P(x,y;z) &= \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{z}{e} \\ \text{Si } x \leq z \leq y \quad P(x,y;z) &= \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{x}{e} \\ \text{Si } 0 \leq z \leq x \quad P(x,y;z) &= \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{z}{e} \end{aligned} \quad (164)$$

L'équation (159) devient :

$$P(x,y;z) dz = P\{z, (e^2 - z^2)^{1/2}; x\} dx \quad (165)$$

Et (163) s'écrit :

$$x^2 y dx = z^2 (e^2 - z^2)^{1/2} dz$$

Soit :

$$x^2 y P(x,y;z) = z^2 (e^2 - z^2)^{1/2} P\{z, (e^2 - z^2)^{1/2}; x\} \quad (167)$$

Un calcul simple montre que la relation (167) est bien vérifiée : Supposons par exemple que $0 < x < z < (e^2 - z^2)^{1/2} < y < e$

Alors, on a, d'après (164) :

$$P\{z, (e^2 - z^2)^{1/2}; x\} = \frac{2x}{z(e^2 - z^2)^{1/2}} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{e}$$

$$\text{et } P(x,y;z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{e}$$

d'où on déduit immédiatement (167).

2 - Les probabilités conditionnelles de transition et la distribution des vitesses à l'équilibre

Considérons un gaz monoatomique homogène et isotrope. Il est composé d'un grand nombre de molécules identiques qui peut être assimilées à de petites sphères parfaitement élastiques.

Si le gaz est en équilibrethermodynamique, la fonction de distribution des vitesses vérifie l'équation fonctionnelle (17, p. 32) ;

$$f(z) = \iint_{0^c}^{\infty \infty} f(x) f(y) P(x, y; z) dx dy \quad (168)$$

$P(x, y; z)$ est une fonction connue, donnée par les formules (62, p. 56)

On peut donc théoriquement déterminer la fonction $f(z)$. Nous nous contenterons de vérifier que la distribution d'équilibre est bien maxwellienne.

Pour ce faire, nous exprimerons le second membre de l'équation d'équilibre avec :

$$f(x) = \frac{4b^{3/2}}{\pi^{1/2}} x^2 e^{-bx^2} \quad (169)$$

$$\begin{aligned} \text{Posons } I &= \iint_{0^c}^{\infty \infty} f(x) f(y) P(x, y; z) dx dy \\ &= I_1 + I_2 + I_3 + I_4 \end{aligned}$$

Avec

$$I_1 = \iint_{(I)} \frac{16b^3}{\pi} x^2 y^2 e^{-b(x^2+y^2)} \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}} dx dy \quad (170)$$

où $\iint_{(I)}$ signifie que l'intégrale est étendue à toute la région (I), (cf 62, p. 56)

$$I_2 = \iint_{(II)} \frac{16b^3}{\pi} x^2 y^2 e^{-b(x^2+y^2)} \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} \frac{x}{(x^2+y^2)^{1/2}} dx dy \quad (171)$$

$$I_3 = \iint_{(III)} \frac{16b^3}{\pi} x^2 y^2 e^{-b(x^2+y^2)} \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{z}{(x^2+y^2)^{1/2}} dx dy \quad (172)$$

$$I_4 = \iint_{(IV)} \frac{16b^3}{\pi} x^2 y^2 e^{-b(x^2+y^2)} \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} \frac{x}{(x^2+y^2)^{1/2}} dx dy \quad (173)$$

$$\begin{aligned} \text{Posons } x &= r \cos u \\ y &= r \sin u \end{aligned}$$

Il vient :

$$I_1 = \frac{64b^3z}{\pi} \int_z^{\sqrt{2}} r^3 e^{-br^2} \operatorname{Arccos} \frac{z}{r} dr \int_{\operatorname{Arccos} \frac{z}{r}}^{\frac{\pi}{2}} \sin u \cos u du \quad (174)$$

Tous calculs faits, on a :

$$I_1 = \frac{4b^2z}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{4b} e^{-2bz^2} + \left(2z - \frac{1}{bz}\right) A_1 - B_1 \right\} \quad (175)$$

Où nous avons posé :

$$A_1 = \int_0^1 \frac{e^{-bz^2(1+t^2)}}{1+t^2} dt \quad (176)$$

$$B_1 = \int_0^1 t^2 e^{-bz^2(1+t^2)} dt$$

De la même façon, on obtient :

$$I_2 = -I_1 + \frac{16b^3z^5}{\pi} B_1 \quad (177)$$

$$I_3 = \frac{4b^2z}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{4b} e^{-2bz^2} + \left(2z - \frac{1}{bz}\right) A_2 - B_2 \right\} \quad (178)$$

$$I_4 = -I_3 + \frac{16b^3z^5}{\pi} B_2 \quad (179)$$

où nous avons posé

$$A_2 = \int_1^{\infty} \frac{e^{-bz^2(1+t^2)}}{1+t^2} dt \quad (180)$$

$$B_2 = \int_1^{\infty} t^2 e^{-bz^2(1+t^2)} dt$$

D'où finalement :

$$I = \frac{16b^3 z^5}{\pi} (B_1 + B_2) = \frac{16b^3 z^5}{\pi} e^{-bz^2} \int_0^\infty t^2 e^{-bz^2 t^2} dt$$

$$I = \frac{4b^{3/2}}{\sqrt{\pi}} z^2 e^{-bz^2} = f(z) \quad (181)$$

On retrouve ainsi, par la méthode des probabilités conditionnelles de transition, que la distribution des vitesses de translation est bien maxwellienne.

Par un calcul tout à fait semblable, on constate que la distribution des vitesses de rotation d'un gaz où les molécules sont assimilables à des sphères, est aussi maxwellienne. Nous ne reproduirons pas ce calcul qui présente un intérêt limité.

Considérons maintenant un gaz de sphères élastiques résultant du mélange de deux espèces de masses différentes et de concentrations données.

A l'équilibre, les fonctions de distribution des vitesses de chaque espèce vérifient les équations (30-1, p. 37)

Les probabilités conditionnelles de transition sont données par les formules (68, p. 56) et (122, p. 67)

Nous avons vérifié, après un calcul extrêmement long et fastidieux, que la répartition des vitesses de chaque espèce était maxwellienne.

D'autre part, l'équilibre des espèces entre elles, représenté par les équations (30-1) n'a lieu que si l'énergie cinétique moyenne des molécules de chaque espèce est la même.

Ce résultat est bien compatible avec ceux de la théorie cinétique des gaz et avec le principe d'équipartition de l'énergie.

3) Les probabilités conditionnelles de transition et la section efficace différentielle de collision

Considérons l'espace des vitesses d'une molécule et découpons cet espace en petites cellules ω_i telles que les composantes de la vitesse soient respectivement comprises entre

$$u_i \text{ et } u_i + du_i, \quad v_i \text{ et } v_i + dv_i, \quad w_i \text{ et } w_i + dw_i$$

Boltzmann définit les probabilités de transition A_{ij}^{kl} pour que dans l'unité de temps, deux molécules données des cellules ω_i et ω_j passent respectivement dans les cellules ω_k et ω_l .

Ces quantités sont reliées à la section efficace différentielle de collision élastique par la relation :

$$A_{ij}^{kl} = \frac{g_{ij}}{V} \sigma_d(g_{ij}, \chi) d\Omega$$

où g_{ij} est la vitesse relative des molécules i et j , $\sigma_d(g_{ij}, \chi)$, la section efficace différentielle, fonction de g_{ij} et de la déviation χ , et $d\Omega$, un élément d'angle solide dans la direction χ , mesurées dans le système du centre de masse.

Pour le modèle des sphères élastiques, on a :

$$\sigma_d(g_{ij}, \chi) = \frac{d^2}{4}, \text{ d étant le diamètre moléculaire.}$$

V désigne le volume occupé par le gaz, supposé homogène et isotrope.

D'autre part, la probabilité de transition que nous noterons $P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j)$ représente la probabilité pour que, lors d'une collision, deux molécules données des cellules ω_i et ω_j soient transférées dans les cellules ω_k et ω_l .

$$P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) = \sigma_d(g_{ij}, \chi) d\Omega \quad (182)$$

En fait, la relation (182) n'est vraie qu'à une constante multiplicative près, que l'on peut d'ailleurs déterminer par la condition :

$$\sum_{\omega_k} \sum_{\omega_l} P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) = 1$$

Pour simplifier, nous supposerons que les énergies des molécules ne peuvent prendre que des valeurs discrètes $U_1, U_2, \dots$

Appelons Ω_p l'ensemble des cellules ω_i telles que l'énergie correspondant à ces cellules soit U_p .

Nous pouvons alors écrire :

$$P(\Omega_p, \Omega_q / \omega_i, \omega_j) = \sum_{\omega_k \in \Omega_p} \sum_{\omega_l \in \Omega_q} P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) \quad (183)$$

D'autre part, la collision étant élastique, il en résulte que :

$$P(\Omega_p, \Omega_q / \omega_i, \omega_j) = 0 \text{ sauf si } \Omega_q \text{ est tel que} \quad (184)$$

$$U_p + U_q = U_i + U_j$$

Dans le cas où la relation (184) est vérifiée, nous noterons alors :

$$P(\Omega_p, \Omega_q / \omega_i, \omega_j) = P(\Omega_p / \omega_i, \omega_j)$$

Ω_q étant déterminé si l'on se donne ω_i, ω_j et Ω_p .

En outre, si ω_k n'est pas un élément de Ω_q , on a, à fortiori :

$$P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) = 0$$

Nous pouvons donc écrire :

$$P(\Omega_p / \omega_i, \omega_j) = \sum_{\omega_k \in \Omega_p} \sum_{\omega_l} P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) \quad (185)$$

Mais si le gaz est isotrope, on doit aussi avoir :

$P(\Omega_p / \omega_i, \omega_j) = P(\Omega_p / \omega'_i, \omega'_j)$ quelles que soient les cellules ω'_i et ω'_j pourvu qu'elles puissent se déduire de ω_i et ω_j par une rotation dans l'espace des vitesses autour de l'origine.

Par conséquent, $P(\Omega_p / \omega_i, \omega_j)$ ne dépend effectivement que de V_r, V_s et φ , respectivement modules et angle des vitesses correspondant aux cellules ω_i et ω_j . En fait, V_r et V_s correspondent respectivement à Ω_r et Ω_s .

Nous allons montrer que :

$$P(\Omega_p / \Omega_r, \Omega_s, \varphi) = P(\Omega_p / \omega_i, \omega_j) \quad (186)$$

En effet, appelons $c_1, c_2, \dots, c_n$ tous les couples de cellules tels que $\omega_i \in \Omega_r, \omega_j \in \Omega_s$ et que l'angle des vitesses soit com-

pris entre φ et $\varphi + d\varphi$.

On aura :

$$\begin{aligned} P(\Omega_p / \Omega_\lambda, \Omega_\delta, \varphi) &= P(\Omega_p / c_1 \text{ ou } c_2 \text{ ou } \dots \text{ ou } c_n) \\ &= P(\Omega_p / c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n) \end{aligned} \quad (187)$$

Désignons par $P(c_i)$ la probabilité à priori pour que les deux molécules de la collision appartiennent au couple de cellules c_i . Le gaz étant isotrope et les couples $c_1, c_2, \dots, c_n$ se déduisant l'un de l'autre par rotation dans l'espace des vitesses, on en tire immédiatement :

$$P(\Omega_p / c_1) = P(\Omega_p / c_2) = \dots = P(\Omega_p / c_n) \quad (188)$$

$$P(c_1) = P(c_2) = \dots = P(c_n) \quad (189)$$

D'autre part, nous savons que :

$$P(\Omega_p / c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n) = \frac{P[\Omega_p \cap (c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n)]}{P(c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n)} \quad (190)$$

Or :

$$P(c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n) = \sum_i P(c_i)$$

et

$$P[\Omega_p \cap (c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n)] = \sum_i P(c_i) P(\Omega_p / c_i)$$

Finalement en tenant des relations (188) et (191), (190) s'écrit :

$$P(\Omega_p / \Omega_\lambda, \Omega_\delta, \varphi) = P(\Omega_p / c_1 \cup c_2 \cup \dots \cup c_n) = P(\Omega_p / c_1) \quad (191)$$

Maintenant, si nous appelons $P(\varphi)$, la densité de probabilité de l'angle φ , nous aurons :

$$P_{rs}^P = P(\Omega_p / \Omega_\lambda, \Omega_\delta) = \int_{\varphi} P(\varphi) P(\Omega_p / \Omega_\lambda, \Omega_\delta, \varphi) d\varphi$$

Et l'emploi des relations (185) et (186) donne finalement :

$$P_{rs}^p = \int_{\varphi} P(\varphi) d\varphi \sum_{\omega_k \in \Omega_p} \sum_{\omega_l} P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j) \quad (192)$$

La formule (192) permet donc de calculer les probabilités de transition P_{rs}^p pour tout processus de collision dont on connaît la section efficace différentielle, c'est-à-dire les quantités $P(\omega_k, \omega_l / \omega_i, \omega_j)$.

4) Existence et unicité de la solution des équations de l'équilibre

Soit le système d'équations :

$$x^i = x^j x^k p_{jk}^i \quad (\text{avec sommation sur toutes les valeurs de } j \text{ et de } k) \quad (193)$$

Nous cherchons une solution qui, si elle existe, soit telle que :

$$x^i \geq 0 \quad \text{pour tout } i,$$

$$\sum_i x^i = 1 \quad (194)$$

$$\sum_i x^i u_i = \bar{u} \quad \text{ou } u_i \text{ et } \bar{u} \text{ sont des nombres positifs donnés.} \quad (195)$$

Les hypothèses que nous allons faire sur les coefficients P_{jk}^i sont vérifiées dans tous les cas pratiques traités.

$$1. P_{jk}^i \geq 0 \quad \forall i, j, k$$

$$2. \sum_{i,j,k} P_{jk}^i = 1 \quad \forall j, k \quad -196)$$

$$3. \quad p_{jk}^i = p_{kj}^h \quad \text{si } u_i + u_h = u_j + u_k \quad (197)$$

$$4. \quad p_{jk}^i = 0 \quad \text{si } u_i > u_j + u_k \quad (198)$$

$$5. \quad p_{jk}^i = p_{ih}^j \quad (199)$$

Considérons maintenant un système défini à l'instant t_0 par l'ensemble des nombres x_0^i tous positifs et satisfaisant les conditions (194) et (195)

Nous supposons que ce système évolue au cours du temps selon une "trajectoire" définie par les équations différentielles :

$$\frac{dx^i}{dt} = x^j x^k p_{jk}^i - x^i \quad (200)$$

Au cours de l'évolution, les relations (194) et (195) se conservent. En effet, de (200) on déduit :

$$\sum_i \frac{dx^i}{dt} = \sum_{ijk} x^j x^k p_{jk}^i - \sum_i x^i \quad (201)$$

$$\sum_i \frac{dx^i}{dt} = \sum_{jk} x^j x^k \sum_i p_{jk}^i - \sum_i x^i$$

En posant $A = \sum_i x^i$ et en utilisant (196) il vient :

$$\frac{dA}{dt} = A^2 - A$$

Cette équation admet une solution évidente compatible avec la condition initiale $A = 1$. Il est facile de montrer que les autres solutions ne conviennent pas.

De même, on obtient :

$$\sum_i u_i \frac{dx^i}{dt} = \sum_{ijk} x^j x^k u_i p_{jk}^i - \sum_i x^i u_i$$

Considérons la quantité $\sum_i u_i P_{jk}^i = a_{jk}$

De (198) on peut écrire

$$a_{jk} = \sum_{i=1}^{i_0} u_i P_{jk}^i \quad \text{où } i_0 \text{ est tel que } u_{i_0} = u_j + u_k$$

$$a_{jk} = \sum_{i=1}^{i_0} (u_j + u_k - u_h) P_{jk}^i \quad \text{avec } u_h + u_i = u_j + u_k$$

Et à l'aide de la relation (197) il vient :

$$a_{jk} = \sum_{i=1}^{i_0} (u_j + u_k - u_h) P_{kj}^h = \sum_{h=1}^{i_0} (u_j + u_k - u_h) P_{kj}^h$$

$$a_{jk} = u_j + u_k - a_{kj} \quad \text{ou } a_{jk} + a_{kj} = u_j + u_k \quad (202)$$

Il en résulte que :

$$\sum_i u_i \frac{dx^i}{dt} = \sum_{jk} x^j x^k a_{jk} - \sum_i x^i u_i$$

Posons $B = \sum_i x^i u_i$. Il vient :

$$\frac{dB}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{jk} x^j x^k (a_{jk} + a_{kj}) - B$$

$$\frac{dB}{dt} = 0 \quad \text{d'où } B = \text{Cte} = \bar{u}$$

Par conséquent, si la "trajectoire" $x^i(t)$ passe par un point d'arrêt où $dx^i/dt = 0$, ce point $\{x^i\}$ est une solution de l'équation (193)

Nous allons maintenant introduire la quantité H définie par :

$$H = \sum_i x^i \log x^i$$

Au cours de l'évolution on a :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{dx^i}{dt} (1 + \log x^i) = \sum_i \frac{dx^i}{dt} \log x^i \quad (203)$$

De (200) il vient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} x^j x^k \log x^i P_{jk}^i - \sum_i x^i \log x^i$$

ou encore :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} x^j x^k \log x^i P_{jk}^i - \sum_{ijk} x^i x^h \log x^i P_{hi}^j \quad (204)$$

Si l'on choisit h tel que $u_h + u_i = u_j + u_k$, le dernier terme peut encore s'écrire en tenant compte de (198) et de (199)

$$\begin{aligned} \sum_{ijk} x^i x^h \log x^i P_{hi}^j &= \sum_{ijk} x^i x^h \log x^i P_{hi}^j \\ &= \sum_{ijk} x^i x^h \log x^i P_{jk}^i \end{aligned}$$

Et l'équation (203) devient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^j x^k - x^h x^i) \log x^i P_{jk}^i \quad (205)$$

Puis, en utilisant les relations (197) et (198) on obtient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^j x^k - x^i x^h) \log x^h P_{jk}^h$$

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^j x^k - x^h x^i) \log x^h P_{jk}^i \quad (206)$$

L'équation (205) peut aussi s'écrire :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^h x^i - x^j x^k) \log x^j P_{hi}^j$$

qui en utilisant (199) devient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^h x^i - x^j x^k) \log x^j P_{jk}^i \quad (207)$$

Et de même que l'on a obtenu (206) de (205) on obtient de la relation (199) :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{ijk} (x^h x^i - x^j x^k) \log x^k P_{jk}^i \quad (208)$$

Enfin en ajoutant membre à membre les équations (205), (206) (207) et (208), il vient :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \sum_{ijk} (x^j x^k - x^h x^i) (\log x^h x^i - \log x^j x^k) P_{jk}^i$$

La quantité du second membre est essentiellement négative.

$\frac{dH}{dt} \leq 0$. H est donc une quantité toujours décroissante qui atteint sa valeur minimale pour :

$$x^j x^k = x^h x^i \quad \text{avec } i, j, k \text{ et } h \text{ tels que } u_j + u_k = u_h + u_l \quad (210)$$

La solution générale de cette équation est bien connue :

$$x^i = a e^{-bu_i}$$

Elle correspond à la distribution maxwellienne. Les deux constantes a et b peuvent être déterminées par les conditions (194) et (195)

Or, si $\frac{dH}{dt} = 0$, on a nécessairement $\frac{dx^i}{dt} = 0$ pour tout i . Il en résulte que les équations (193) et (211) sont équivalentes.

Par conséquent, l'équation (193) admet une solution et une seule qui satisfasse les conditions (194) et (195), cette solution correspondant à la répartition maxwellienne.

Chapitre V

A p p l i c a t i o ndes probabilités conditionnelles de transitionà l'étude des processus de relaxation

Les probabilités définies et calculées précédemment permettent de prévoir, au sens probabiliste du terme, l'évolution de la molécule dans une collision donnée. Nous pouvons donc essayer de généraliser les résultats obtenus dans le cadre de l'équilibre thermodynamique, à l'étude de certains processus de relaxation. Cependant cette extension ne pourra se faire que dans certains cas particuliers où le formalisme présente un avantage par rapport aux procédés classiques.

Nous ne traiterons donc que des processus de relaxation dans un gaz où les hypothèses énoncées ci-après sont vérifiées à tout instant.

- Hypothèse 1 : Le gaz est homogène et isotrope à chaque instant. Dans le cas où l'état initial considéré possède ces propriétés, le système les conservera tout au cours de l'évolution, si le gaz n'est soumis à aucun champ de forces et ne subit aucun apport d'énergie de l'extérieur. C'est le cas pour un système isolé.

- Hypothèse 2 : Les molécules peuvent être assimilées à des points matériels soumis à des interactions de faible portée et de courte durée.

- Hypothèse 3 : Nous admettrons que l'hypothèse du chaos moléculaire est vraie à tout instant. Dans le cas particulier du gaz de sphères élastiques, cette hypothèse a fait l'objet d'une étude particulière de M. Kac signalée en référence.

Nous allons utiliser ces hypothèses pour établir une équation d'évolution mieux adaptée à ces cas particuliers que l'équation très générale de Boltzmann.

1 - Equations d'évolution

Nous reprendrons le schéma discret utilisé au chapitre II et ensuite nous généraliserons au cas continu.

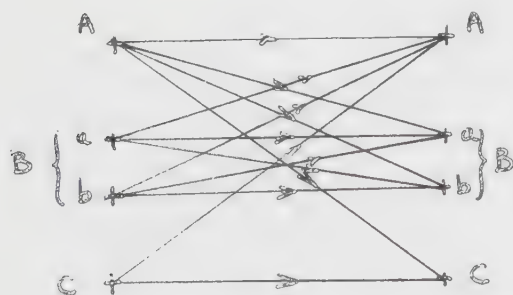
Soit $u_0, u_1, \dots, u_i, \dots$ la suite discrète des valeurs que peuvent prendre les énergies des molécules.

Soit $n^i(t)$ la probabilité, à l'instant t , pour qu'une molécule déterminée ait l'énergie u_i . $x^i(t)$ désigne aussi ce que nous avons appelé dans ce qui précède, population relative de la i ème classe d'énergie u_i .

Cette fonction évolue au cours du temps en regard des collisions effectives entre les différentes molécules. Il ne nous est pas possible, dans une étude de type statistique, de rendre compte de l'évolution vraie. Nous ne pouvons définir qu'une évolution moyenne, résultant d'une "moyenne" sur toutes les transitions possibles au cours de toutes les collisions possibles.

Considérons, à l'instant t , une collision entre deux molécules numérotées respectivement 1 et 2. Au cours de cette collision, la population absolue de la classe d'énergie u_i peut être modifiée de plusieurs façons différentes qui se résolvent à cinq groupes distincts de transition.

Ces groupes peuvent se représenter commodément sous la forme du graphe de transition ci-contre.



Avant collision

Après collision

L'ensemble des deux molécules se trouve avant ou après collision dans l'un des états suivants :

A. Aucune des molécules n'a l'énergie u_i .

B. a) La molécule 1 a l'énergie u_i

b) La molécule 2 a l'énergie u_i

C. Les deux molécules ont l'énergie u_i .

Les transitions, modifiant la population absolue de la classe d'énergie u_i et, par conséquent la distribution x^i , sont représentées par des lignes reliant les états A, B et C

avant et après la collision.

Il nous reste à déterminer les probabilités de chacune de ces transitions, et d'en déduire l'espérance mathématique de la variation $\sum x^i$ au cours d'une collision. Or, nous avons déjà montré (IIème partie, ch.I-3) que la probabilité à priori pour qu'une molécule d'énergie u_i intervienne dans une collision donnée à l'instant t , est indépendante de son énergie et est égale à x^i .

Si $P(j,k;i)$ désigne la probabilité pour qu'une molécule d'énergie u_j , heurtant une molécule d'énergie u_k , ait, après la collision, l'énergie u_i , les probabilités de chacune des transitions possibles sont respectivement :

Transition	Probabilité de transition	Variation de la population absolue de la i ème classe.
A-B	$P_{AB} = 2 \sum_{j \neq i, k \neq i} x^j x^k P(j,k;i)$ *	+ 1
A-C	$P_{AC} = \sum_{j \neq i} x^j x^{(2i-j)} P(j, (2i-j); i)$ **	+ 2
B-A	$P_{BA} = 2 \sum_{j \neq i, k \neq i} x^i x^k P(i,k;j)$ *	- 1
B-B	$P_{BB} = 2 \sum_{j \neq i} x^i x^j P(i,j,i)$ *	0
C-A	$P_{CA} = \sum_{j \neq i} x^i x^i P(i,i;k)$	- 2
C-C	$P_{CC} = x^i x^i P(i,i;i)$	0

* Le facteur 2 intervient du fait que les transitions où intervient l'état B sont réalisables de deux façons distinctes: C'est la molécule 1 (état B,a) ou la molécule 2 (état B,b) qui détermine le changement d'état.

** La notation symbolique $(2i-j)$ correspond au numéro de la classe dont l'énergie est telle que :

$$u_{(2i-j)} = 2 u_i - u_j$$

En conséquence, l'espérance mathématique de la variation de population de la i ème classe est :

$$\bar{\delta}_x^i = + P_{AB} + 2 P_{AC} - P_{BA} - 2 P_{CA} \quad (2)$$

$$\bar{\delta}_x^i = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} x^j x^k P(j, k; i) + 2 \sum_{j \neq i} x^j x^{(2i-j)} P(j, (2i-j), i)$$

Cependant, si le nombre des classes d'énergie est suffisamment élevé, la quantité x^i , qui désigne une population relative, est toujours petite et peut être assimilée à un infiniment petit du 1er ordre.

L'expression donnant $\bar{\delta}_x^i$ se compose des termes P_{AB} et P_{BA} qui sont des quantités du premier ordre, alors que P_{AC} et P_{CA} sont du second ordre. Nous pourrions donc, en première approximation négliger ces dernières. Cette façon de procéder sera d'ailleurs parfaitement justifiée lorsque nous généraliserons nos résultats au cas continu, où x^i devient effectivement un infiniment petit du premier ordre.

Par conséquent :

$$\frac{1}{2} \bar{\delta}_x^i = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} x^j x^k P(j, k; i) - \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} x^i x^j P(i, j; k)$$

ou encore, à des termes du second ordre près :

$$\frac{1}{2} \bar{\delta}_x^i = \sum_{j, k} x^j x^k P(j, k; i) - \sum_{j, k} x^i x^j P(i, j, k) \quad (3)$$

Les quantités $P(i, j; k)$ désignent des probabilités conditionnelles de transition et vérifient les relations :

$$\sum_k P(i,j,k) = 1 \text{ quels que soient } i \text{ et } j.$$

On en déduit :

$$\frac{1}{2} \frac{d\bar{x}^i}{dt} = \sum_{j,k} x^j x^k P(j,k;i) - x^i \sum_j x^j \sum_k P(i,j;k)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d\bar{x}^i}{dt} = \sum_{j,k} x^j x^k P(j,k;i) - x^i \quad (4)$$

Jusqu'à présent, nous avons considéré une collision à l'instant t , et exprimé comment la distribution allait varier en moyenne au cours de cette collision.

Le problème posé maintenant est de savoir comment cette distribution va évoluer au cours du temps. L'introduction de cette nouvelle variable nous oblige à considérer la fréquence des diverses collisions possibles, c'est-à-dire leur nombre par unité de temps.

Deux remarques vont nous permettre d'établir une relation simple entre $\bar{x}^i$ et dx^i/dt , variation moyenne, par unité de temps, de la population relative x^i .

D'abord, nous pouvons vérifier que $\bar{x}^i$ se compose de deux termes respectivement relatifs aux transitions A-B et B-A. Or, la durée moyenne d'une collision réalisant une transition A-B est strictement la même que celle d'une collision réalisant B-A et ceci en vertu de la propriété de réversibilité dans le temps des équations de la mécanique.

Ensuite, les collisions sont toutes également probables à l'instant t .

En conséquence, les fréquences moyennes des collisions A-B et B-A sont les mêmes. (cf. ch. I - 2ème partie).

Soit $\bar{\xi}_i$ cette fréquence moyenne. Elle ne dépend que de u_i , énergie de la classe définissant les états A et B.

Il en résulte donc :

$$\frac{dx^i}{dt} = \left(\frac{1}{\bar{z}^i} \delta x^i \right) = \frac{1}{\bar{z}^i} \bar{\delta} x^i \quad (5)$$

La relation ci-dessous n'est absolument vraie que s'il n'y a pas de corrélation entre les paramètres aléatoires

$\bar{z}^i$ et δx^i . Nous admettrons dans la suite, que cette corrélation, si elle existe est toujours faible et négligeable. Elle dépend, en fait, du modèle choisi pour les collisions et de la distribution à l'instant considéré. Dans les cas pratiques que nous traiterons, cette corrélation sera nulle

A ce propos, on pourrait fort bien imaginer un modèle de sphère à rayon variable, tel que $\bar{z}^i$ soit une constante, ce qui est le cas le plus simple où la corrélation est nulle. Ce modèle présente quelque analogie avec celui qu'avait imaginé Chapman en 1924. *

En conséquence, l'évolution moyenne dans le temps peut être décrite par une équation intégral-différentielle non linéaire de même type que l'équation de Boltzmann :

$$\frac{1}{\bar{z}^i} \frac{dx^i}{dt} = \sum_{j,k} x^j x^k P(j,k;i) - x^i \quad (6)$$

Pour généraliser au cas d'une variation continue de l'énergie, il suffit simplement de remplacer x^i par $f(u)$ du, où $f(u)$ est la fonction de distribution normalisée (cf. ch. I 2ème partie.)

Il vient :

$$\frac{\bar{z}(w)}{2} \frac{\partial}{\partial t} f(w,t) = \iint_{0 \infty}^{\infty \infty} f(u,t) f(v,t) P(u,v;w) du dv - f(w,t)$$

* Chapman & Hainsworth : Phil. Mag. 48, 593, (1924)

Remarquant que la déviation dans une collision devrait diminuer lorsque la vitesse croît, ce dont ne rend pas compte le modèle classique des sphères élastiques, Chapman donne la for-

mule : $\frac{4I}{mr^2} = \frac{2}{3}(1+\eta g^2)^{-1}$ où I est le moment d'inertie (constant), m la masse, g la vitesse relative, r le rayon, η et ℓ des constantes.

2 - Application à l'étude d'un processus de relaxation sur ordinateur.

Les probabilités conditionnelles de transition définies et calculées pour le modèle des sphères élastiques, offrent une voie d'accès relativement simple à l'étude des processus irréversibles.

La fonction $P(x,y;z)$ permet de rendre compte des phénomènes de collision dans un gaz homogène et isotrope à chaque instant. Nous ferons l'hypothèse que, tout au cours de l'évolution, l'homogénéité et l'isotropie sont conservées.

A - Description du modèle

Considérons un ensemble de N molécules monoatomiques dans un récipient quelconque. Statistiquement, les parois ne modifient pas les énergies des molécules. Ceci signifie que la distribution en énergie des particules réfléchies est la même que celle des particules incidentes.

A chaque instant, chaque molécule i , numérotée de 1 à N , est définie par son énergie de translation u_i uniquement. Il n'est pas utile dans ce qui suit, de tenir compte des positions et des directions des molécules au cours du mouvement.

L'étude du processus de relaxation consiste à décrire l'évolution, au cours des collisions, de la distribution des énergies u_i à partir d'une situation initiale donnée.

A la suite de plusieurs essais, nous avons pu mettre en évidence que la situation initiale la plus intéressante, donnant lieu à l'évolution la plus longue, était l'ensemble de molécules iso-énergétiques $u_i = \bar{u} = \text{Cte}$.

B - Méthodes utilisées

Nous avons posé le problème sous deux formes :

1) La simulation du processus réel.

Le chemin suivi au cours de l'évolution est alors "aléatoire" et simule réellement une évolution naturelle. Les collisions sont alors réalisées par "tirage au sort" suivant les lois de probabilité correspondant aux collisions

réelles. L'avantage de cette étude réside dans la fidélité de la description du phénomène réel. Cependant le caractère pseudo-aléatoire des résultats ne permet pas de tirer des conclusions ayant force de lois.

2) L'étude du chemin moyen.

A chaque instant, on peut définir une évolution "moyenne" en réalisant sur chaque molécule du gaz, toutes les collisions possibles, à l'instant considéré, dont on fera la moyenne.

Cette moyenne est faite, non seulement sur l'ensemble des molécules heurtantes possibles, mais aussi sur toutes les formes d'impact.

Cette méthode de Monte-Carlo a le défaut essentiel de négliger les perturbations réelles qui peuvent être importantes, comme nous le verrons avec la simulation.

En définitive, nous pensons que ces deux méthodes d'approche se complètent et qu'il est intéressant de les étudier simultanément.

Les calculs numériques ont été réalisés sur un ordinateur IBM 1130. Pour des raisons de capacité et de temps de calcul nous avons choisi un échantillon de $N = 1\ 000$ molécules, regroupées en un certain nombre de classes d'énergie.

Nous décrirons successivement les deux méthodes utilisées. Le détail des calculs est représenté sous la forme d'organigramme. Les résultats ont été choisis parmi ceux qui nous ont paru les plus caractéristiques.

C - Simulation du processus.

Chaque itération du processus se décompose en deux étapes :

- Tirage au "hasard" de deux molécules i et j d'énergie respectives u_i et u_j .

- Tirage au "hasard" de u'_i, u'_j , énergies après collision des molécules i et j en fonction de la densité de probabilité $P(u_i, u_j; u'_i)$

Ces calculs simulant une collision, sont répétés autant de fois qu'il est nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Nous avons pu remarquer que la loi de tirage de i et j influait très peu sur l'évolution du système, aussi avons-nous supposé que toutes les collisions étaient également probables.

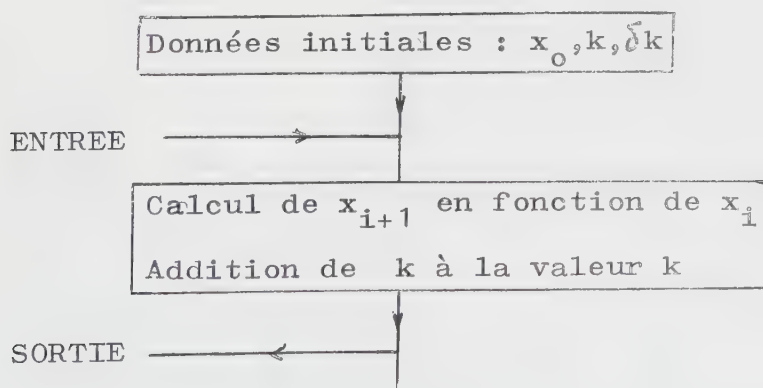
1 - Génération de nombres pseudo-aléatoires

La méthode utilisée pour engendrer des nombres aléatoires de $2n$ chiffres est la suivante :

Etant donné une nombre x_i de $2n$ chiffres, on peut construire un autre nombre x_{i+1} de $2n$ chiffres en multipliant x_i par un facteur donné k de $2n$ chiffres et en supprimant les n premiers et n derniers chiffres du produit.

Afin d'éviter toute périodicité dans la suite des nombres ainsi obtenus, le facteur k est incrémenté à chaque opération d'une petite quantité constante δk .

Ce programme est résumé dans l'organigramme suivant :



Nous avons effectué les tests nécessaires pour nous assurer de la validité de cette méthode. Il semble que les nombres engendrés soient convenablement répartis au hasard.

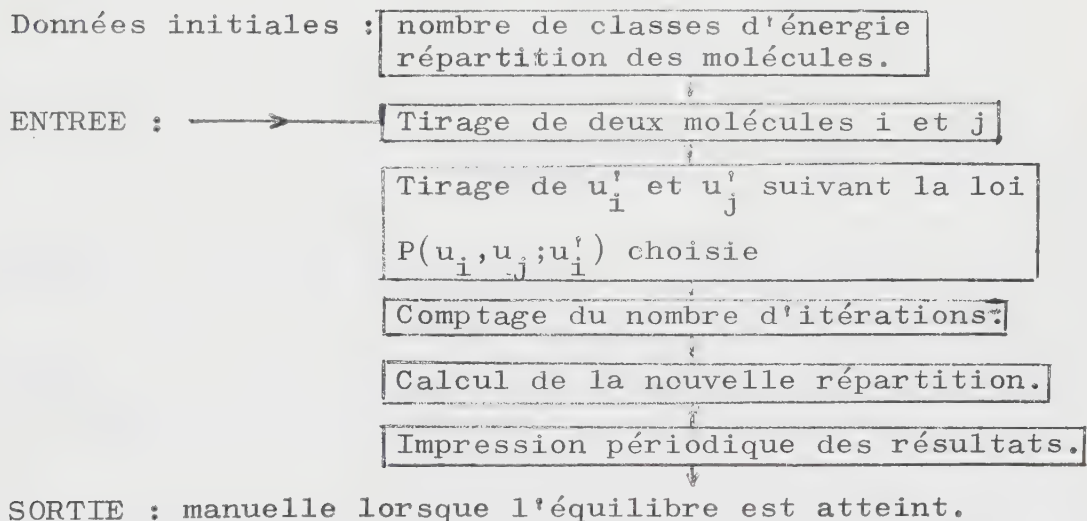
2 - Tirage d'un nombre suivant une loi donnée.

Nous nous proposons maintenant d'engendrer des valeurs de x distribuées selon une loi de probabilité donnée. Soit $G(x)$ la fonction de répartition de cette variable aléatoire.

Il suffit d'engendrer un nombre g par la méthode du paragraphe 1 et de calculer x tel que :

$$G(x) = g/10^{2n}$$

3 - Programme de simulation.



4 - Résultats numériques

Les résultats ont été rassemblés sur les courbes de la série n° 1

Les molécules sont assimilées à des sphères dures et élastiques et la loi $P(u_i, u_j; u_i')$ est donnée par la formule (62) de la page 54.

Nous avons porté en abscisse le nombre total de collisions et en ordonnée la population de chacune des classes d'énergie.

Les courbes sont relatives à un ensemble de 1 000 molécules d'énergie $u_i = \bar{u}$ et réparties ultérieurement en onze classes :

Classe n° 1 : molécules dont l'énergie est comprise entre 0 et $0,2 \bar{u}$

.....

n° p : " " " " " " "
(p-1) $0,2 \bar{u}$ et $0,2 p \bar{u}$

..... : " " " " "

n° 10 : " " " " " "
 $1,8 \bar{u}$ et $2 \bar{u}$

n° 11 : molécules dont l'énergie est supérieure à $2\bar{u}$.

Les courbes (a) sont relatives à un ensemble de 1000 molécules d'énergie initiale $\bar{u}$.

Les courbes (b) sont relatives à un ensemble de 500 molécules d'énergie initiale $0,6 \bar{u}$ et 500 molécules d'énergie $1,4 \bar{u}$ réparties de la même façon en onze classes.

De ces deux exemples, ainsi que des autres essais que nous avons effectués, dont nous ne pouvons ici reproduire tous résultats, nous dégagerons quelques conclusions.

- L'équilibre peut être considéré comme atteint de façon relativement rapide, puisqu'au bout de 3 à 5 000 collisions, la distribution oscille autour de la valeur limite théorique. Chaque molécule n'a alors subi qu'un nombre moyen de 1,5 à 2,5 collisions.

- A certains moments de l'évolution, certaines classes d'énergie ont une population très supérieure à celle de l'équilibre. Ceci s'est vérifié pratiquement dans tous les cas

pour les classes telles que $u_i > \bar{u}$. Il semblerait aussi que ce phénomène se produise d'autant plus tard que l'énergie de la classe est élevée.

Les écarts supérieurs enregistrés peuvent atteindre 30 à 50 % de la valeur d'équilibre.

Nos résultats rejoignent, du moins en ce qui concerne la première conclusion, ceux des travaux de B.J. ALDER et T. WAINWRIGHT. *

Ces conclusions ne peuvent être émises qu'à titre purement qualitatif, car l'échantillon de 1000 molécules est beaucoup trop petit pour que l'on puisse généraliser. Nous sommes malheureusement limités dans cette expérience par la capacité de l'ordinateur dont nous disposons.

D - L'évolution moyenne.

1 - Equations d'évolution

Considérons un ensemble de N molécules réparties en n classes d'énergie. Soit x_i la population relative de la classe d'énergie u_i à l'instant t. L'ensemble (x_i) vérifie les équations:

$$\sum x_i = 1 \quad (8)$$

$$\sum x_i u_i = \bar{u} \quad (9)$$

Si nous faisons l'hypothèse, comme dans ce qui précède, que toutes les collisions sont également probables, l'évolution de la distribution (x_i) en fonction du temps est régie

* B.J. Alder & T. Wainwright : cf. C. Kittel, Eléments de physique statistique, Dunod, Paris, (1962), p. 232.

par des équations du même type que l'équation de Boltzmann :

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j,k} x_j x_k P(j,k;i) - x_i \quad (10)$$

Ces équations se déduisent immédiatement des équations (7) où l'on a choisi une unité de temps égale à deux fois l'intervalle de temps moyen $\bar{\tau}$ séparant deux collisions.

D'autre part, nous avons montré (ch.IV,4) que les relations (8) et (9) restent vraies au cours du temps.

2 - Intégration numériques des équations d'évolution.

L'équation (10) se prête fort bien à un calcul numérique par une méthode de pas à pas.

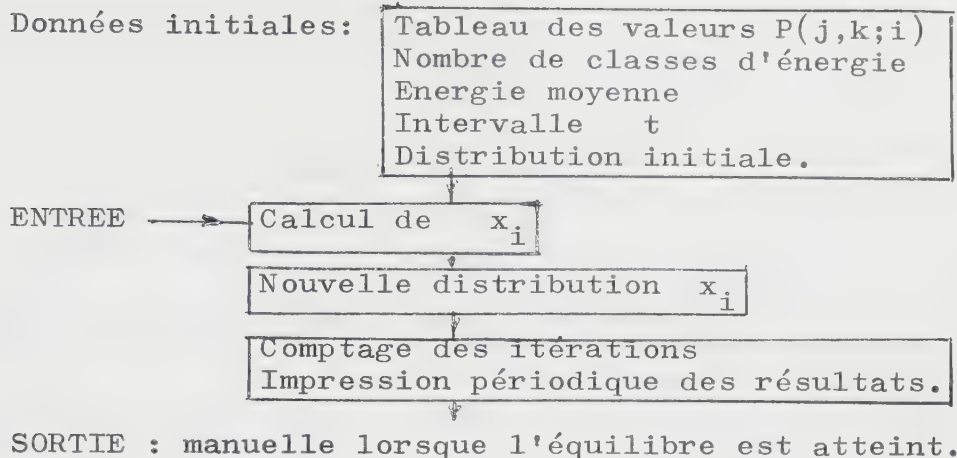
Soit (x_i) la distribution à l'instant t . Au bout d'un temps δt suffisamment petit, on a :

$$\delta x_i = \left\{ \sum_{j,k} x_j x_k P(j,k;i) - x_i \right\} \delta t \quad (11)$$

et la nouvelle distribution est $(x_i + \delta x_i)$

On peut donc suivre, segment par segment, l'évolution des populations de chacune des classes d'énergie.

L'organigramme correspondant à l'exécution de ce calcul est décrit succinctement ci-après

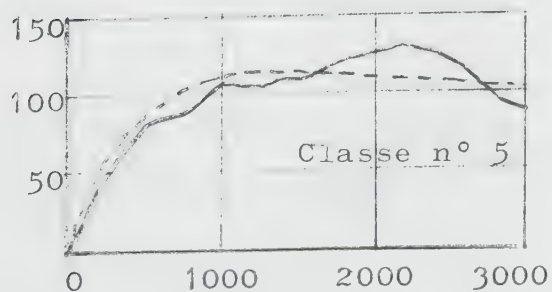
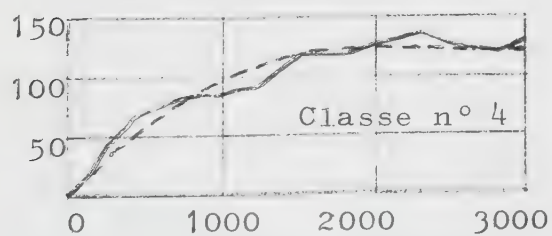
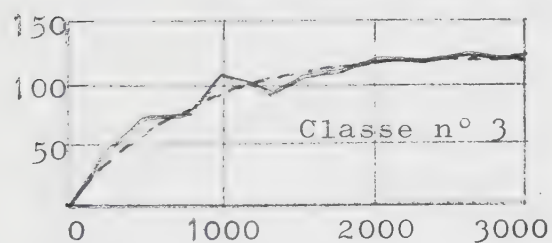
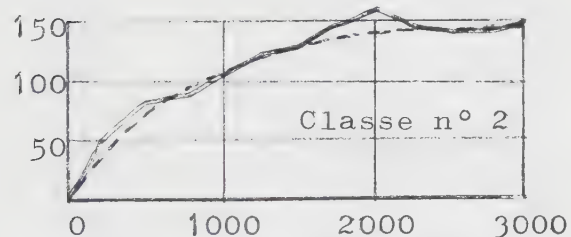
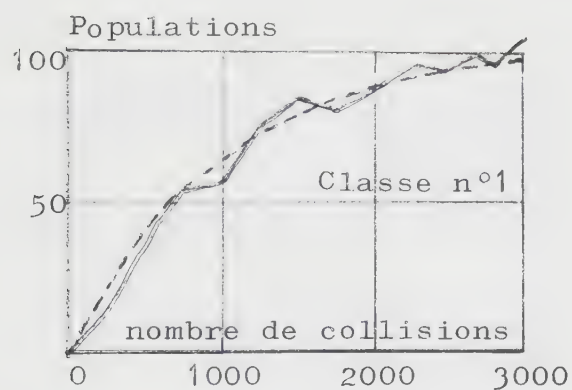


3 - Résultats numériques

Les conditions initiales sont les mêmes que pour la simulation. Les résultats sont représentés par les courbes de la série II sur les mêmes graphiques, de façon à mettre en évidence les écarts entre le chemin moyen et le chemin simulé.

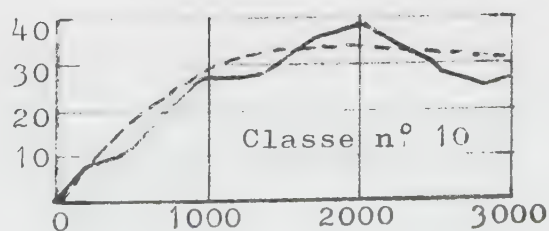
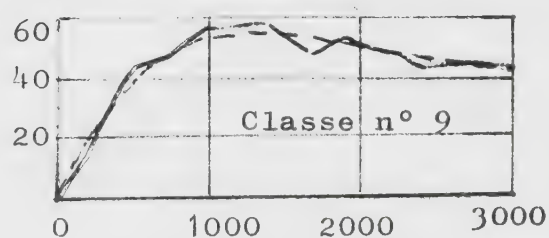
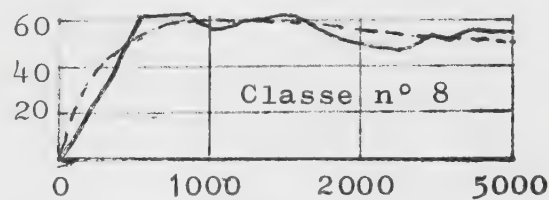
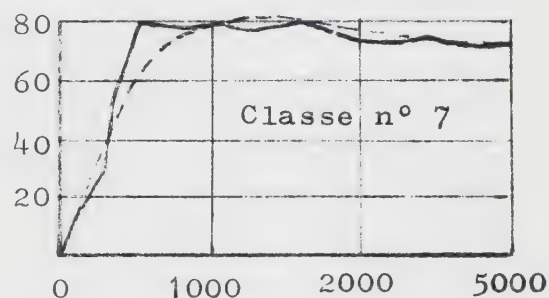
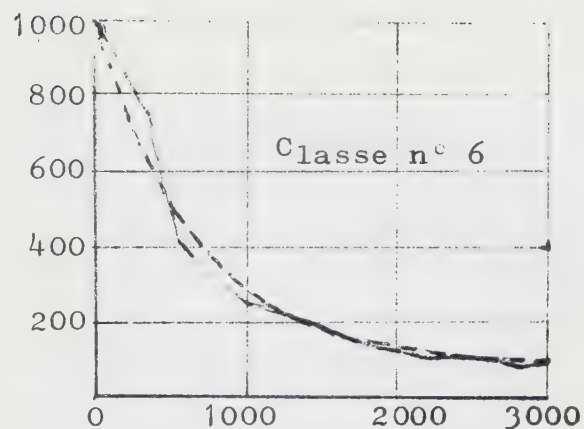
En particulier, il apparaît que les classes d'énergie $u_i > \bar{u}$ ont une population qui tend vers la limite théorique par valeurs supérieures, ce qui n'infirme pas les conclusions du paragraphe précédent.

Courbes (a)



Série I : —

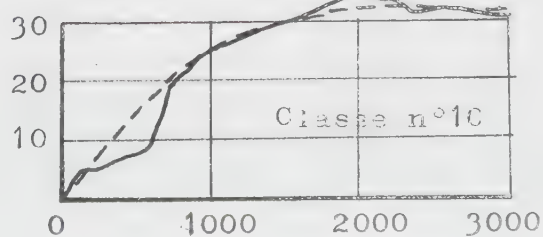
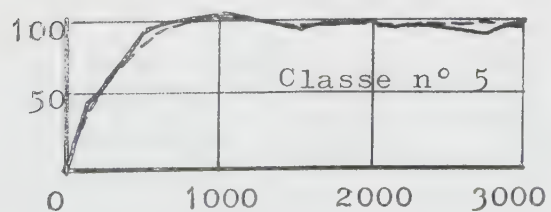
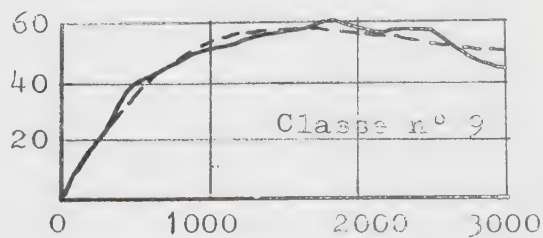
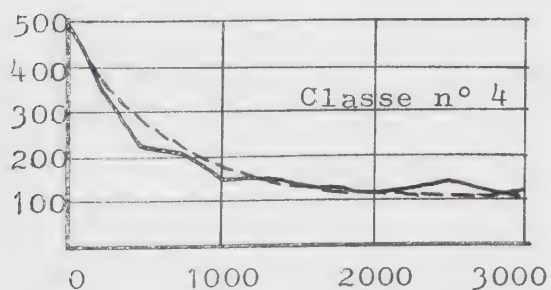
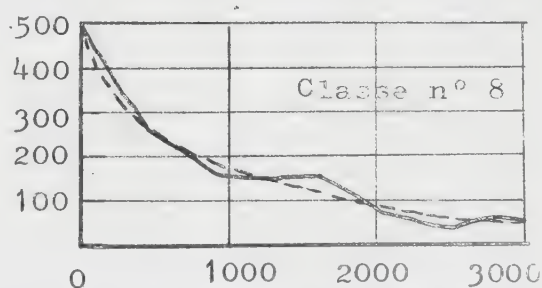
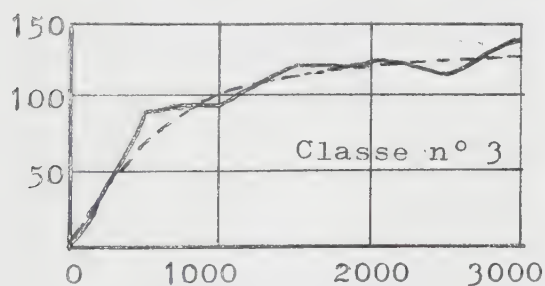
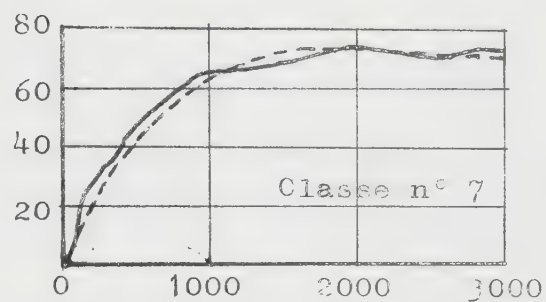
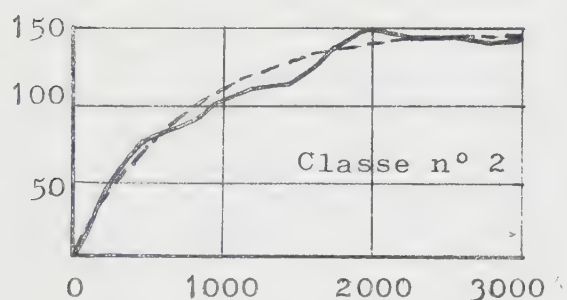
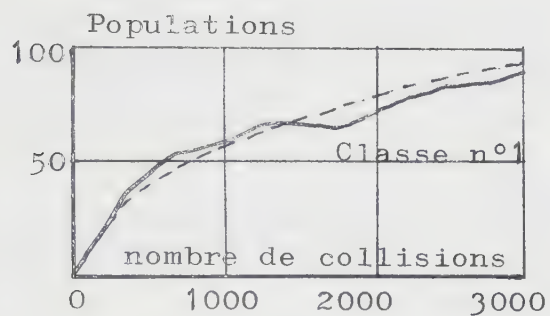
Série II : - - -



Courbes (b)

Série I : —

Série II : - - -



III - Petites perturbations. Linéarisation de l'équation d'évolution.

Un des problèmes majeurs de la théorie cinétique est la manière dont un gaz tend vers son équilibre. Dans le cas où la distribution initiale est très voisine de la distribution d'équilibre, on peut linéariser l'équation d'évolution et, par conséquent, en faciliter l'étude.

Il faut toutefois que la perturbation initiale soit elle-même homogène et isotrope pour que l'on puisse appliquer l'équation simplifiée :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(z,t) = \iint_{\mathbb{R}^3} f(x,t) f(y,t) P(x,y;z) dx dy - f(z,t) \quad (12)$$

On peut se poser la question de savoir s'il existe des modes normaux exponentiels de tendance vers l'équilibre.

L'étude qui va suivre a pour but de déterminer les valeurs numériques des constantes de relaxation. Une détermination semblable a été faite par I. Kuscer et M.M.R. Williams *

A. Constantes de relaxation dans un gaz de sphères élastiques homogène et isotrope

La distribution à l'équilibre est de la forme :

$$f^0(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 \exp(-x^2) \quad (13)$$

où l'on a posé $x = (mv^2 / 2kT)^{1/2}$ et normalisé la fonction $f^0(x)$ telle que :

$$\int_0^{\infty} f^0(x) dx = 1$$

* I. Kuscer et M.M.R. Williams : Relaxation Constants of a uniform Hard-Sphere Gas, Phys. of fluids, 10, 9, 1922, (1967)

Nous avons déjà établi que la fonction f^0 satisfait la relation :

$$\iint_0^\infty f^0(x) f^0(y) P(x,y;z) dx dy = f^0(z) \quad (14)$$

où $P(x,y;z)$ est la fonction donnée par les relations (62), (ch. II, 4A)

Considérons maintenant une petite perturbation initiale telle que la fonction de distribution puisse s'écrire :

$$f(x,t) = f^0(x) [1 + \phi(x,t)] \quad (15)$$

Si nous supposons que la fonction ϕ est toujours petite devant 1, l'équation d'évolution peut se linéariser si, en première approximation, on néglige les termes du second ordre en ϕ .

Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} f^0(z) \bar{C}^0(z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(z,t) &= \iint_0^\infty f^0(x) f^0(y) [1 + \phi(x,t) + \phi(y,t)] P(x,y;z) dx dy \\ &- f^0(z) [1 + \phi(z,t)] \end{aligned} \quad (16)$$

En substituant la relation (14), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} f^0(z) \bar{C}^0(z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(z,t) &= \iint_0^\infty f^0(x) f^0(y) [\phi(x,t) + \phi(y,t)] P(x,y;z) dx dy \\ &- f^0(z) \phi(z,t) \end{aligned} \quad (17)$$

D'autre part, la propriété de symétrie de $P(x,y;z)$:

$$P(x,y;z) = P(y,x;z)$$

permet de simplifier la relation (17)

$$\frac{1}{2} f^{\circ}(z) \bar{\zeta}^{\circ}(z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) = 2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f^{\circ}(x) f^{\circ}(y) \phi(x, t) P(x, y; z) dx dy - f^{\circ}(z) \phi(z, t) \quad (18)$$

Or, la fonction $\bar{\zeta}^{\circ}(z)$ est une quantité bien connue à l'équilibre*

$$4/\bar{\zeta}^{\circ}(z) = \exp(-z^2) + (z + 1/2z) \pi^{1/2} \operatorname{erf}(z) \quad (19)$$

où pour simplifier nous avons choisi la quantité $n_0^{-2} \left(\frac{8\pi kT}{m} \right)^{1/2}$ pour unité de temps.*

La fonction d'erreur $\operatorname{erf}(z)$ est définie par :

$$\operatorname{erf}(z) = \pi^{-1/2} \int_0^z \exp(-x^2) dx$$

Avec ces notations, on a :

$$\operatorname{Min.} \left\{ \frac{2}{\bar{\zeta}^{\circ}(z)} \right\} = \frac{2}{\bar{\zeta}^{\circ}(0)} = 1 \quad (20)$$

En outre, nous poserons :

$$K(x, z) = \frac{2}{f^{\circ}(z)} \int_0^{\infty} f^{\circ}(y) P(x, y; z) dy \quad \text{et} \quad \theta^{\circ}(z) = \bar{\zeta}^{\circ}(z) / 2 \quad (21)$$

$1/\theta^{\circ}(z)$ désigne ce qu'on appelle couramment la fréquence de collision.

L'équation d'évolution (18) s'écrit maintenant :

$$\theta^{\circ}(z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) = \int_0^{\infty} \phi(x, t) f^{\circ}(x) K(x, z) dx - \phi(z, t) \quad (22)$$

* voir par exemple : S. Chapman & T.G. Cowling : The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge Univers. Press (1964), p. 95.

Evaluons maintenant la fonction $K(x, z)$ dans le cas des sphères élastiques. On sait que :

$$(I) \quad P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} z/(x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$(II) \quad P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arccos} x/(x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$(III) \quad P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} z/(x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$(IV) \quad P(x, y; z) = \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} x/(x^2 + y^2)^{1/2}$$

En conséquence, dans le cas où $x \geq z$, on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} K(x, z) = \frac{\sqrt{\pi}}{4z^2} \exp(z^2) & \left\{ \int_0^z \frac{2}{\sqrt{\pi}} y^2 \exp(-y^2) \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} x/(x^2 + y^2)^{1/2} dy \right. \\ & \left. + \int_z^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} y^2 \exp(-y^2) \frac{2z}{xy} \operatorname{Arcsin} z/(x^2 + y^2)^{1/2} dy \right\} \end{aligned}$$

Les intégrales peuvent se réduire en effectuant, d'une part une intégration par parties, et d'autre part, le changement de variables : $y=xt$ pour la première, et $y=zt$ pour la seconde.

Tous calculs faits, on obtient :

$$\begin{aligned} \text{si } x \geq z, \quad \frac{xz}{2} K(x, z) = \exp(z^2) & \int_0^{z/x} \frac{\exp(-x^2 t^2)}{(1+t^2)} dt \\ & - \exp(x^2) \int_{x/z}^\infty \frac{\exp(-z^2 t^2)}{(1+t^2)} dt \quad (23) \end{aligned}$$

$$\text{si } x \neq z, \frac{xz}{2} K(x, z) = \exp(x^2) \int_0^{x/z} \frac{\exp(-z^2 t^2)}{(1+t^2)} dt$$

$$- \exp(z^2) \int_{x/z}^{\infty} \frac{\exp(-x^2 t^2)}{(1+t^2)} dt \quad (24)$$

On vérifie ainsi que $K(x, z)$ est une fonction toujours définie positive et symétrique par rapport aux deux variables x et z .

$$K(x, z) = K(z, x) \quad (25)$$

Ceci étant, revenons à l'équation d'évolution et assumons une décroissance exponentielle à la perturbation :

$$\phi(z, t) = \phi(z) \exp(-\lambda t) \quad (26)$$

L'équation (22) devient :

$$[1 - \lambda \theta^0(z)] \phi(z) = \int_0^{\infty} f^0(x) \phi(x) K(x, z) dx \quad (27)$$

Si on effectue la substitution :

$$\phi(z) = [1 - \lambda \theta^0(z)]^{-1/2} \psi(z) f^0(z)^{-1/2} \quad (28)$$

L'équation 27 s'écrit alors :

$$\psi(z) = \int_0^{\infty} K_{\lambda}(x, z) \psi(x) dx \quad (29)$$

ou symboliquement : $\psi = \hat{K}_{\lambda} \psi$

$$K_{\lambda}(x, z) = [1 - \lambda \theta^0(x)]^{-1/2} [1 - \lambda \theta^0(y)]^{-1/2} f^0(x) f^0(y) K(x, z) \quad (30)$$

La fonction $K_{\lambda}(x, z)$ est définie positive et symétrique tant que $\lambda < 1$. Il en résulte que le spectre des valeurs propres c_n associées à l'opérateur linéaire $\hat{K}_{\lambda}$ forment un ensemble discret et sont toutes réelles.

Si $\lambda > 1$, l'opérateur $\hat{K}_\lambda$ présente des singularités et alors le spectre des valeurs propres c_n associées est continu.*

Nous nous intéresserons uniquement à la partie du spectre $0 \leq \lambda \leq 1$ car, il a été démontré d'autre part que toute valeur de $\lambda \geq 1$ est une valeur propre.*

En conséquence, nous pouvons affirmer que les différentes constantes de relaxation inférieures à 1 forment un spectre discret. Ce sont les racines des équations :

$$c_n(\lambda) = 1 \quad (31)$$

Montrons que les fonctions $c_n(\lambda)$ sont monotones, ce qui entraîne que chacune des équations (31) n'admet qu'une seule racine.

Soit ψ_n la fonction propre normalisée associée à la valeur propre c_n . On a la relation :

$$c_n = \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_n(x) K_\lambda(x, z) \psi_n(z) dx dz \quad (32)$$

$$\frac{dc_n}{d\lambda} = \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_n(x) \frac{\partial K_\lambda}{\partial \lambda}(x, z) \psi_n(z) dx dz$$

or :

$$\frac{\partial K_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{1}{2} \left[\frac{\theta^0(x)}{1 - \lambda \theta^0(x)} + \frac{\theta^0(z)}{1 - \lambda \theta^0(z)} \right] K_\lambda(x, z)$$

d'où :

$$\frac{1}{c_n} \frac{dc_n}{d\lambda} = \int_0^\infty \frac{\theta^0(x)}{1 - \lambda \theta^0(x)} \psi_n^2(x) dx \geq 0 \quad (33)$$

Ces remarques nous permettent de calculer numériquement les premières valeurs propres λ_n par approximations

* H. Grad : Physics of fluids. 6, 147. (1963)

successives. Il suffit de rechercher les valeurs de λ telles que $\hat{K}_\lambda$ admette la valeur propre 1.

Afin de déduire d'autres propriétés du spectre et, en particulier son comportement asymptotique au voisinage de 1, nous allons transformer l'équation intégrale (27) en équation différentielle du second ordre.

On a :

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - \lambda \theta) \phi \right] = \int_0^\infty f^\circ(x) \phi(x) \frac{\partial K(x, z)}{\partial z} dz \quad (34)$$

Or, la dérivation des formules (23) et (24) conduit à :

$$\frac{\partial K(x, z)}{\partial z} = \left(2z - \frac{1}{z} \right) K(x, z) + \frac{2\sqrt{\pi}}{xz} \exp(x^2) \cdot \text{erfc}(X) \text{ si } x \geq z \quad (35)$$

$$\frac{\partial K(x, z)}{\partial z} = \left(2z - \frac{1}{z} \right) K(x, z) - \frac{2\sqrt{\pi}}{xz} \exp(x^2) \cdot \text{erf}(x) \text{ si } x < z$$

$\text{erfc}(x)$ désigne la fonction d'erreur complémentaire :

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$$

L'équation devient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1 - \lambda \theta) \phi \right] &= \left(2z - \frac{1}{z} \right) (1 - \lambda \theta) \phi - \frac{8}{z} \int_0^z x \phi(x) \text{erf}(x) dx \\ &\quad + \frac{8}{z} \int_z^\infty x \phi(x) \text{erfc}(x) dz \end{aligned} \quad (36)$$

Posons : $\psi = (1 - \lambda \theta) \phi$

$$\frac{d}{dz} \left(z \frac{d\psi}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left[(2z^2 - 1) \psi \right] - 8z \frac{\psi}{1 - \lambda \theta} \quad (37)$$

ou encore :

$$z \frac{d^2 \psi}{dz^2} + 2(1-z^2) \frac{d\psi}{dz} + 4z \psi \frac{1+\lambda\theta}{1-\lambda\theta} = 0 \quad (38)$$

Effectuons le changement de fonction :

$$\varphi = z \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \psi$$

L'équation (38) se réduit :

$$\varphi'' + \left(\frac{7+\lambda\theta}{1-\lambda\theta} - z^2 \right) \varphi = 0 \quad (39)$$

Elle est de la forme : $\varphi'' + \chi(z) \varphi = 0$

Nous pouvons utiliser la méthode B.K.W. pour obtenir une approximation asymptotique des valeurs propres λ_n .

Considérons une valeur z^0 telle que $1-\lambda \ll z^{02} \ll 1$. Ceci n'est possible que si $1-\lambda$ est petit.

Si $z \gg z^0$, le nombre de demi-longueurs d'onde est à peu près indépendant de λ . Par contre, si $z < z^0$, il dépend étroitement de λ .

On a alors, en première approximation :

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{z^0} \chi^{1/2} dz \approx n + \frac{1}{2} \quad (40)$$

et en seconde approximation* :

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{z^0} \left(\chi + \frac{5}{16} \frac{\chi'^2}{\chi^2} - \frac{1}{4} \frac{\chi''}{\chi} \right)^{1/2} dz \approx n + \frac{1}{2} \quad (41)$$

* R. B. Dingle : Appl. Sci. Res., B5, 345, (1956)

Si on néglige les termes d'ordre supérieur en $(1-\lambda)z^2$, l'expression (41) donne :

$$\frac{\sqrt{95}}{4\pi} \log \frac{z^2}{1-\lambda} \approx n + \text{Cte} \quad (42)$$

Il en résulte qu'au voisinage de 1, la suite des valeurs propres, se comporte de façon telle que :

$$\frac{1-\lambda_n}{1-\lambda_{n+1}} \longrightarrow \exp(4\pi/\sqrt{95}) \approx 3,635 \quad (43)$$

D'autre part, nous avons calculé numériquement les six premières valeurs propres différentes de zéro. Les résultats sont reportés ci-dessous. Nous avons reporté en regard, les résultats obtenus par J. Wood *. Il semble que la discordance vienne de la différence du modèle de molécule.

Valeurs propres calculées avec la formule (29)	$\frac{1-\lambda_n}{1-\lambda_{n+1}}$	Valeurs propres calculées par J. Wood
0,568 $\pm$ 0,0005	2,32	0,6661
0,829 $\pm$ 0,0005	2,53	0,9083
0,939 $\pm$ 0,0004	2,81	0,9810
0,980 $\pm$ 0,0003	3,2	0,9966
0,994 $\pm$ 0,0003	3,4	0,9995
0,9985 $\pm$ 0,0002	4 ?	

B. Constantes de relaxation dans un gaz de sphères à rayon variable.

Le modèle des sphères à rayon variable évoqué dans le premier paragraphe de ce chapitre présente de grands avantages pour la recherche des constantes de relaxation. En effet, nous pouvons, dans ce cas particulier déterminer analytiquement les

* I. Kuscer & M.M.R. Williams : Phys. of Fluids, 10,9,1922 (1967)

constantes et aussi les fonctions propres qui y sont relatives.

Nous considérerons un gaz de sphères où le rayon devient une fonction de l'énergie cinétique telle que la fréquence de collision soit une constante. Si on choisit cette valeur comme unité de temps, on aura :

$$\theta^0(z) = \text{Cte} = 1 \quad (44)$$

L'équation d'évolution linéarisée s'écrit alors :

$$\frac{\partial \phi(z, t)}{\partial t} = \int_0^\infty \phi(x, t) f^0(x) K(x, z) dx - \phi(z, t) \quad (45)$$

En posant : $\phi(z, t) = \phi(z) \exp(-\lambda t)$, il vient :

$$(1 - \lambda) \phi(z) = \int_0^\infty \phi(x) f^0(x) K(x, z) dx \quad (46)$$

Nous avons déjà vu, dans le paragraphe précédent, que cette équation intégral-différentielle pouvait se transformer en équation différentielle du second ordre :

$$z \frac{d^2 \phi}{dz^2} + 2(1 - z^2) \frac{d\phi}{dz} + 4z \phi \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} = 0 \quad (47)$$

Effectuons successivement le changement de fonction :

$$\varphi = z \exp(-z^2/2) \cdot \phi \quad (48)$$

et le changement de variable : $z = x/\sqrt{2}$

Il vient pour l'équation (47)

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{7 + \lambda}{1 - \lambda} - \frac{x^2}{4} \right) \varphi = 0 \quad (49)$$

Cette équation différentielle admet comme solutions particulières les fonctions de Weber-Hermite $D_n(x)$:

$$D_n(x) = \exp(-x^2/4) \cdot H_n(x) \quad \text{où } H_n(x) \text{ porte le nom}$$

de polynôme d'Hermite de degré n :

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2/2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2/2) \quad (50)$$

En réalité, H_n a la parité de n . Nous ne retiendrons que les solutions où n est impair, car la fonction de perturbation initiale $\phi(z)$ est une fonction paire si la perturbation est isotrope. Par conséquent, φ doit être impaire.

Il en résulte que le spectre des valeurs propres λ_n est discret et admet un point d'accumulation qui est 1.

Posons $n = 2p + 1$

$$\text{On a : } \frac{1}{2} \frac{7 + \lambda_p}{1 - \lambda_p} = n + \frac{1}{2} = 2p + \frac{3}{2}$$

$$\lambda_p = \frac{p-1}{p+1} \quad (51)$$

Les fonctions propres associées $D_{2p+1}(x)$ sont orthogonales et peuvent être mises sous une forme qui les rend orthogonales.

$$\tilde{D}_{2p+1}(x) = 2^{1/4} \pi^{-1/4} (2p+1)!^{-1/2} D_{2p+1}(x) \quad (52)$$

Dès lors, il est facile de développer en série de polynômes d'Hermite une fonction $\phi(z)$ satisfaisant aux conditions de Dirichlet, à savoir :

$\phi(z)$ est bornée
 $\phi(z)$ a des maxima, minima, et discontinuités en nombre limité.

On écrit alors :

$$\phi(z) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right) \sum_{k=0}^{\infty} c_{2k+1} H_{2k+1}(z/\sqrt{2}) \quad (53)$$

avec :

$$c_{2k+1} = \frac{(2k+1)!}{(2k+1)!} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} z \phi(z) \exp(-z^2) H_{2k+1}(z\sqrt{2}) dz \quad (54)$$

Ainsi, une perturbation initiale $\phi(z, 0)$ donnera lieu à l'évolution :

$$\phi(z, t) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \sum_{k=0}^{\infty} c_{2k+1} H_{2k+1}(z\sqrt{2}) \exp(-\lambda_k t) \quad (55)$$

où $\lambda_k = \frac{k-1}{k+1}$

On constate que la perturbation s'amortit au cours du temps à condition que les coefficients c_1 et c_3 soient toujours nuls quelle que soit la fonction $\phi(z,t)$.

Or :

$$\begin{aligned}
 c_1 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} z \phi(z,0) \exp(-z^2) H_1(z\sqrt{2}) dz \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f^0(z) \phi(z,0) dz = 0 \quad (56) \\
 c_3 &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} z \phi(z,0) \exp(-z^2) H_3(z\sqrt{2}) dz \\
 &= \frac{1}{6} \int_0^{\infty} z f^0(z) \phi(z,0) dz - \frac{1}{4} \int_0^{\infty} f^0(z) \phi(z,0) dz \quad (57)
 \end{aligned}$$

Les conditions (56) et (57) ne font qu'exprimer la conservation du nombre total de molécules et la conservation de l'énergie moyenne au cours de l'évolution.

L'évolution est donc entièrement déterminée par l'équation (55).

--- oOo ---
o

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- B.J. Alder & T. Wainwright : Proceedings of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics, Interscience Publishers Inc., New-York (1958)
- G.D. Birkhoff : Proc. Natl Acad. Sci. U.S. 17, 656 (1931)
- P.C.T. de Boer : Phys. of Fluids. 10, 11, 2485 (1967)
- N. BOGOLIOUBOV : J. Phys. U.S.S.R., 10, 265 (1946)
- L. Boltzmann : Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 63, 397, 679, (1871)
66, 275, (1872)
J. Reine Angew. Math., 100, 201, (1887)
Vorlesungen über Gastheorie, J.A. Barth, Leipzig (1896-8), trad. française par A. Galotti, Gauthier-Villars, Paris (1902-5)
- M. Born & H.S. Green : Proc. Roy. Soc., A 188, 10 (1946)
A 188, 455 (1947)
- R. Brout : Physica, 22, 509, (1956)
- G.H. Bryan : Brit. Assoc. Reports, 83, (1894)
- S. Chandrasekhar : Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943)
- S. Chapman & T.G. Cowling : The mathematical Theory of non-uniform Gases, Cambridge University Press, (1964)
- S. Chapman & W. Hainsworth : Phil. Mag., 48, 593, (1924)
- Claudius : Poggendorf Ann., 100, 353, (1857)
106, 239, (1858)
- R.B. Dingle : Appl. Sci. Res. B 5, 345, (1956)
- A. Einstein : Ann. Physik, 9, 417, (1902)
11, 170, (1903)
- I. E. Farquhar : Ergodic theory in statistical mechanics, Interscience Publishers, (1964)
- J.W. Gibbs : Elementary principles in statistical mechanics, Yale University Press, New-Haven, (1902)
- H. GRAD : Phys. of Fluids, 6, 147, (1963)
- H.S. Green : Proc. Roy. Soc., A 188, 10 (1946)
A 188, 455, (1947)
- M. Grysinski : Phys. Rev., 11, 374, (1959)
138, A 105, (1965)
- D. ter Haar : Rev. Mod. Phys., 27, 289, (1955)
Elements of statistical mechanics, Rinehart & Cie, New-York, (1954)
- E. Hopf : Proc. Natl Acad. Sci. U.S., 18, 333, (1932)
Ergodentheorie, Julius Springer, Berlin, (1937)

- R. Jancel : Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique, Gauthiers-Villars, Paris, (1963)
- J. H. Jeans : Dynamical theory of gases, Cambridge, (1925)
- M. Kac : Foundations of kinetic theory, Depart. of Math., Cornell University, New-York, (1954)
Probability and related topics in physical sciences, Interscience Publishers, New-York, (1959)
- A.I. Khinchin : Mathematical foundations of statistical Mechanics Dover Publ., Inc., New-York, (1949)
- J.G. Kirkwood : J. Chem. Phys., 14, 180, (1946)
15, 72, (1947)
- C. Kittel : Eléments de physique statistique, Dunod, Paris, (1962)
- I. Kuščer & M.M.R. Williams : Relaxation constants of a uniform hard-sphere gaz, Phys. of Fluids, 10, 1922, (1967)
- R.M. Lewis : Arch. Ration. Mech. Anal., 5, 355, (1960)
- J. von Neumann : Proc. Natl Acad. Sci. U.S., 18, 70, 263, (1932)
- H.A. Lorentz : Wien Sitz., 95, 2, 127, (1887)
- J.C. Maxwell : Phil. Mag., 4, 19, 22, (1860)
Collected works, I, 377, 2, 43
Phil. Trans. Roy. Soc., 157, 49, (1867)
- J.E. Moyal : J. Rhy. Stat. Soc., B II, 150, (1949)
- F.B. Pidduck : Proc. Roy. Soc., A 101, 101, (1922)
- M. Plancherel : Ann. Physik, 42, 1061, (1913)
- I. Prigogine & R. Balescu : Physica, 25, 281, (1959)
26, 145, (1960)
- A. Rosenthal : Ann. Physik, 42, 796, (1913)
- A.J.F. Siegert : Phys. Rev., 76, 1708, (1949)
- Sutherland : Phil. Mag., 36, 507, (1893)
17, 320, (1920)
- R.C. Tolman : The principles of statistical mechanics, Oxford University Press, (1936)
- C. Truesdell : Ergodic theories, Acad. Press, New-York, (1961)
- J. Yvon : Actualités scientifiques, Hermann, 203, (1955)
542 & 543, (1957), Paris.
- M.C. Wang & G.E. Uhlenbeck : Rev. Mod. Phys., 17, 323, (1945)
- P. & T. Ehrenfest : Encyklopädie der mathematisches wissen-
schaften, Teubner, Leipzig, (1911)

TABLE DES MATIERES

=====

Pages

Introduction.

PREMIERE PARTIE; Les fondements de la mécanique statistique.

CHAPITRE I. Généralités.	1
1. Introduction.	
2. La représentation classique d'un système.	
3. Le fonction de distribution des vitesses.	

CHAPITRE II. Les méthodes de la théorie ergodique.	5
1. L'extension-en-phase. La densité en phase.	
2. Les postulats de la théorie ergodique.	
3. Le théorème de Liouville. Le postulat des probabilités à priori égales.	
4. La loi de distribution des vitesses de Maxwell-Soltzmann.	

CHAPITRE III. Les méthodes de la théorie cinétique	13
1. La distribution des vitesses de Maxwell.	
2. L'hypothèse du chaos moléculaire.	
3. Le théorème H et la microréversibilité.	
4. Les processus stochastiques et l'équation-maîtresse.	

DEUXIEME PARTIE. Les probabilités conditionnelles de transition.

CHAPITRE I. Les équations fondamentale de l'équilibre.	21
1. Introduction.	
2. La description microscopique.	
3. L'hypothèse du chaos moléculaire.	
4. La fonction de distribution des vitesses.	
5. L'équilibre thermodynamique.	
6. Les probabilités conditionnelles de transition.	
7. L'équation fondamentale de l'équilibre.	

CHAPITRE II. L'équilibre thermodynamique, processus markovien.	31
1. Introduction.	
2. L'équilibre, processus markovien stationnaire.	
3. Généralisation au cas de plusieurs constituants.	

TROISIEME PARTIE. Exemples et applications.

CHAPITRE I. Probabilités conditionnelles de transition à priori égales.	36
1. Le cas discontinu.	
2. Le cas continu.	
CHAPITRE II. Le gaz de sphères élastiques.	42
1. Introduction.	
2. Etude de la mécanique du choc.	
3. Les paramètres aléatoires.	
4. Les probabilités conditionnelles de transition	
A. La collision de sphères de même masse	
B. La collision de sphères de masses différentes.	
CHAPITRE III. Le gaz de sphères en rotation.	68
1. Etude mécanique de la collision	
2. Les paramètres aléatoires.	
3. Les probabilités conditionnelles de transition.	
CHAPITRE IV. Les relations avec la théorie classique.	75
1. Les probabilités conditionnelles de transition. et le principe de microréversibilité.	
2. Les probabilités conditionnelles de transition et la distribution des vitesses à l'équilibre.	
3. Les probabilités conditionnelles de transition et la section efficace différentielle de collision.	
4. Existence et unicité de la solution des équations de l'équilibre.	
CHAPITRE V. Application à l'étude des processus de relaxation.	91
1. Equations d'évolution.	
2. Simulation d'un processus de relaxation sur ordinateur.	
3. Petites perturbations. Linéarisation des équations d'évolution.	
A. Constantes de relaxation dans un gaz de sphères élastiques, homogène et isotrope.	
B. Constantes de relaxation dans un gaz de sphères à rayon variable.	
Bibliographie générale.	I

D E U X I E M E T H E S E

=====

Propositions données par la Faculté

LES EQUATIONS DU CHAMP D'EINSTEIN
SOLUTIONS EXACTES ET APPLICATIONS PHYSIQUES

=====

Vu :

Les Membres du Jury

MM. A. LAFORGUE

J. YVON

M. BONVALET

R. BERGEON

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 9 JAN. 1969

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

